

SÉRIE A, N° 1848

N° D'ORDRE :

2715

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. R. ROHMER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SULFATE DE NICKEL
ET DU SULFATE DE COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

14 FEV. 1939

M. PASCAL..... *Président.*

M. HACKSPILL..... } *Examineurs.*

M. RIBAUD }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

SÉRIE A, N° 1848

N° D'ORDRE :

2715

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. R. ROHMER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SULFATE DE NICKEL
ET DU SULFATE DE COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

M. PASCAL..... *Président.*

M. HACKSPILL..... } *Examineurs*
M. RIBAUD }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE. A. FERNBACH. Émile PICARD. Léon BRILLOUIN. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER. AUGER.	BLAISE. DANGEARD. LESPIEAU. MARCHIS. VESSIOT. PORTIER. MOLLIARD. LAPICQUE.	G. BERTRAND. ABRAHAM. Ch. FABRY. Léon BERTRAND. WINTREBERT. DUBOSQ. BOHN. RABAUD.
--	---	--

PROFESSEURS

M. CAULERY..... Émile BOREL..... Jean PERRIN..... E. CARTAN..... A. COTTON..... J. DRACH..... Charles PÉREZ.... M. GUICHARD..... Paul MONTEL..... L. BLARINGHEM.. G. JULIA..... C. MAUGUIN..... A. MICHEL-LÉVY.. H. BÉNARD..... A. DENJOY..... L. LUTAUD..... Eugène BLOCH.... G. BRUHAT..... E. DARMOIS..... A. DEBIERNE..... A. DUFOUR..... L. DUNOYER..... A. GUILLIERMOND. M. JAVILLIER..... ROBERT-LÉVY.... F. PICARD..... Henri VILLAT..... Ch. JACOB..... P. PASCAL..... M. FRÉCHET..... E. ESCLANGON.... M ^{me} RAMART-LUCAS	Zootologie (Évolution des êtres organisés). Calcul des probabilités et Physique mathématique. Chimie physique. Géométrie supérieure. Recherches physiques. Analyse supérieure et Algèbre supérieure. Zoologie. Analyse et mesures chimiques. Théorie des fonctions et Théorie des transformations. Botanique. Mécanique analytique et Mécanique céleste. Minéralogie. Pétrographie. Mécanique expérimentale des fluides. Application de l'analyse à la Géométrie. Géographie physique et géologie dynamique. Physique. Physique théorique et physique céleste. Enseignement de Physique. Physique Générale et Radioactivité. Physique (P. C. B.). Optique appliquée. Botanique. Chimie biologique. Physiologie comparée. Zoologie (Évolution des êtres organisés). Mécanique des fluides et applications. Géologie. Chimie générale. Calcul différentiel et Calcul intégral. Astronomie. Chimie organique.	H. BÉGHIN..... FOCH..... PAUTHENIER..... De BROGLIE..... CHRÉTIEN..... P. JOB..... LABROUSTE..... PRENANT..... VILLEY..... COMBES..... GARNIER..... PÉRES..... HACKSPILL..... LAUGIER..... TOUSSAINT..... M. CURIE..... G. RIBAUD..... CHAZY..... GAULT..... CROZE..... DUPONT..... LANQUINE..... VALIRON..... BARRABÉ..... MILLOT..... F. PERRIN..... VAVON..... G. DARMOIS..... CHATTON..... AUBEL..... Jacques BOURCART. M ^{me} JOLIOT-CURIE. PLANTEFOL..... CABANNES..... GRASSÉ..... PRÉVOST..... BOULIGAND.....	Mécanique physique expérimentale. Mécanique expérimentale des fluides. Physique (P. C. B.). Théories physiques. Optique appliquée. Chimie générale. Physique du Globe. Anatomie et Histologie comparées. Mécanique physique et expérimentale. Physiologie végétale. Mathématiques générales. Mécan. théor. des fluides. Chimie (P. C. B.). Physiologie générale. Technique Aéronautique. Physique (P. C. B.). Hautes températures. Mécanique rationnelle. Chimie (P. C. B.). Recherches physiques. Théories chimiques. Géologie structurale géologie appliquée. Mathématiques générales. Géologie structurale géologie appliquée. Biologie animale (P. C. B.). Théories physiques. Chimie organique. Calcul des Probabilités Physique-Mathématique. Biologie maritime. Chimie biologique. Géographie physique géologie dynamique. Physique générale et Radioactivité. Biologie végétale (P. C. B.). Enseignement de Physique. Biologie animale (P. C. B.). Chimie (P. C. B.). Mathématiques.
--	---	--	--

Secrétaire..... A. PACAUD.
 Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A MA FEMME

MEIS ET AMICIS

A Monsieur ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur sans chaire
à la Faculté des Sciences de Strasbourg.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Professeur

PAUL PASCAL

Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SULFATE DE NICKEL ET DU SULFATE DE COBALT

Par R. ROHMER

INTRODUCTION

A l'origine de notre travail, nous pensions simplement entreprendre, pour nous initier à la recherche scientifique, une étude sur un sel usuel, à l'aide de la méthode classique des solubilités. Nous nous propositions uniquement de compléter les déterminations, déjà nombreuses, de la solubilité dans l'eau du sulfate de nickel.

Vers les hautes températures, à partir de 85°, les phénomènes présentèrent un aspect imprévu et des difficultés vraiment inattendues : variété des phases solides rencontrées, lenteur exceptionnelle mise par les équilibres pour s'établir, ténacité de certains équilibres labiles ou, au contraire, fugacité considérable de certains autres. La question prenait ainsi un intérêt qui n'avait pas été soupçonné. Il nous sembla que nous apporterions une contribution utile à la connaissance du sulfate de nickel en nous y attardant.

Nous fûmes ensuite conduits à faire intervenir un troisième constituant afin de vérifier les conclusions formulées au sujet de la nature et de la préparation des nombreux hydrates rencontrés.

Une étude parallèle fut poursuivie pour le sulfate de cobalt, étude qui révéla, au-dessus de 65°, des difficultés comparables à la précédente pour des raisons analogues.

Enfin, ce travail fut complété par des recherches sur la cristallisation des solutions mixtes de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt, limitée à l'intervalle de température relatif aux degrés d'hydratation usuels, à 7 et à 6 mol./g. d'eau. L'examen systématique des cristaux mixtes au microscope polarisant nous permit de faire des observations assez curieuses au sujet de l'influence du mode opératoire sur la composition des cristaux mixtes.

Une partie des résultats obtenus a fait l'objet de quatre notes aux *Comptes Rendus* (1) (2) (3) (4).

Ce travail a été effectué entièrement au laboratoire de M. A. Chrétien, professeur sans chaire, maître de conférences de chimie minérale à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Que mon maître trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, non seulement pour la compétence de ses directives et le précieux soutien de son attention constante, mais aussi pour la sollicitude inlassable dont il entoure les élèves de son laboratoire, où il s'efforce de faire régner une atmosphère de camaraderie et de bonne humeur, tout en donnant lui-même l'exemple du travail soutenu et d'une foi à toute épreuve. Je lui exprime mes remerciements pour la confiance qu'il m'a témoignée en me faisant nommer son préparateur.

Mes remerciements s'adressent également à tous les professeurs de la Faculté des Sciences, qui m'ont encouragé, en particulier à M. le professeur J. de Lapparent, dont j'ai apprécié les excellentes leçons de Minéralogie et la philosophie souriante.

J'ai bénéficié d'une aide matérielle de la Caisse Nationale de la Recherche scientifique. J'exprime toute ma gratitude à ceux qui ont ainsi contribué à faciliter mes efforts.

Je prie les membres de la commission d'examen, M. le professeur Pascal, qui en a accepté la présidence, et MM. les professeurs Ribaud et Hackspill, qui ont été mes premiers maîtres à l'Université de Strasbourg, de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait, en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

GÉNÉRALITÉS

Les solutions saturées sont réalisées par agitation rapide du mélange mis en œuvre, à température constante.

La technique (thermostats, agitation, prélèvements de solutions et prises de densités, séparation des restes) est devenue classique. Nous nous bornons à indiquer le dispositif fort simple et très pratique pour l'extraction des « restes », que nous employons couramment lorsque la température est assez élevée pour entraîner des causes d'erreur diverses avec les méthodes ordinaires.

L'« ensemble » est dans un pèse-filtre, placé au fond du tube à solubilité. Il s'y adapte à frottement doux. Un petit étranglement à la partie supérieure est entouré d'un fil de nichrome, qui permet de sortir le pèse-filtre. La solution décantée est aspirée par un filtre et le pèse-filtre est retiré du thermostat en vue de sa pesée, après avoir été muni de son couvercle. Ce dispositif permet d'obtenir, sans évaporation, des « restes » peu humides.

Dans le cas des systèmes binaires, la dessiccation des cristaux est complétée par frottement entre deux plaques de porcelaine poreuse, maintenues à la température de l'expérience. Ce procédé, d'apparence un peu simpliste, nous a donné des résultats remarquables. Nous verrons en effet que les conclusions ainsi obtenues ont été confirmées par des analyses indirectes.

Notons encore que la durée d'agitation considérable, nécessaire dans de nombreux cas, a exigé une installation résistante ; de plus, afin d'éviter l'évaporation, les tubes à solubilité étaient souvent fermés d'une façon pratiquement

hermétique (joint à liquide assurant l'étanchéité malgré le mouvement de l'agitateur, et ouverture à prélèvement fermée par un obturateur de verre ou un préleveur rodé.)

Dosages. — Pour les solutions monosalines, on dose seulement le cation nickel ou cobalt, par dépôt électrolytique. Pour les solutions bisalines, on dose sur deux prélèvements différents l'ensemble des deux cations par dépôt électrolytique global, puis le nickel seul, gravimétriquement à l'aide de la diméthylglyoxime.

Les solutions monosalines sulfuriques comportent deux dosages : cation par dépôt électrolytique et anion à l'état de sulfate de baryum.

Ces dosages sont classiques. Nous nous limitons à indiquer les conditions expérimentales adoptées, qui ont l'avantage de réduire notablement la durée des dosages sans diminuer la précision.

Le dosage électrolytique du nickel est très facile. La cathode est une toile de platine cylindrique, genre Hollard ; l'anode tournante en platine est du type indiqué par Kling-Lassieur. Le prélèvement de solution renfermant environ 400 mg. de nickel, soit de 1 à 4 cm³ de solution, est introduit dans un vase « bécher » de 250 cm³ ; on ajoute 80 cm³ d'ammoniaque à 22° Bé, 20 cm³ d'une solution à 50 p. 100 de sulfate d'ammoniaque et on étend d'eau jusqu'à un volume total de 250 cm³. L'électrolyse se fait sous 16 volts avec une intensité de 2,5 ampères. Le dépôt du nickel est terminé après 20 minutes. Le dosage ainsi conduit donne un résultat exact à 1 p. 500 près.

Le dosage du cobalt est plus délicat que celui du nickel. L'opération est plus longue. Elle dure 40 minutes. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour le nickel, mais la quantité de sulfate d'ammonium et d'ammoniaque est doublée. Cette précaution améliore l'adhérence du dépôt métallique, qui est moins bonne dans le cas du cobalt que dans le cas du nickel. Le lavage de la cathode, après dépôt,

doit être fait avec beaucoup de soins ; en particulier le courant doit être maintenu et le contact entre l'eau distillée de lavage et les électrodes ne doit pas être prolongé au delà de quelques secondes, au début du lavage tout au moins, sinon du cobalt se détache de la cathode.

En observant ces précautions, la précision n'est jamais inférieure à 1 p. 250.

La précipitation du nickel utilise une solution à 1 0/0 de diméthylglyoxime dans l'alcool à 95 0/0. On sait que l'on opère au voisinage de l'ébullition, en présence d'acide acétique, suivie d'addition d'ammoniaque. En ajoutant ce dernier goutte à goutte avec agitation mécanique, le précipité cristallin est beaucoup moins ténu et peut être séparé immédiatement sur un filtre en verre d'Iéna 1-3. La présence de cobalt, au moins dans le domaine des concentrations utilisées, — (nous avons eu jusqu'à 20 fois plus de cobalt que de nickel) n'altère pas la précision du dosage, à condition que la quantité de diméthylglyoxime utilisée soit notablement augmentée, jusqu'à cinq fois la quantité théorique.

Le dosage de l'ion SO_4^{--} à l'état de sulfate de baryum se fait dans des conditions techniques analogues : chauffage constant pendant la précipitation, agitation mécanique de la solution, addition du réactif goutte à goutte. Dans ce cas, les cristaux sont relativement gros, la décantation est instantanée et la filtration peut se faire immédiatement.

CHAPITRE PREMIER

COURBE DE SOLUBILITÉ DU SULFATE DE NICKEL (II). HYDRATES.

On sait que le sulfate de nickel présente deux hydrates usuels : un heptahydrate et un hexahydrate qui est dimorphe. La détermination de la courbe de sel correspondante se fait facilement. Cette courbe a trois branches. Une cas-

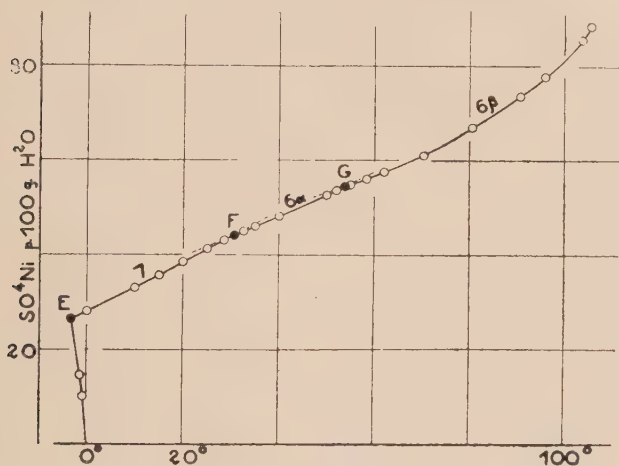


Fig. 1.

sure assez nette marque le point de transition entre les deux hydrates : point F (fig. 1). Par contre le point de transformation entre les deux formes de l'hexahydrate est moins apparent : point G (fig. 1).

Point cryohydratique. — La température relative à l'équilibre :



se détermine facilement par analyse thermique. Le nombre trouvé $-3^{\circ}35$ est en bon accord avec le nombre fourni par extrapolation (point E : $-3^{\circ}4$).

La solution correspondante renferme 21 g. de sel anhydre 0/0. Les points de la courbe de glace sont obtenus en déterminant par analyse thermique la température de congélation commençante pour des solutions dont la concentration est connue par analyse.

Steele et Johnson (5) ont indiqué : $-4^{\circ}15$; Vibrandt et Bender (6) $-4^{\circ}25$; Lehné (7) $-3^{\circ}4$;

Point de transition entre l'heptahydrate et l'hexahydrate. — L'un et l'autre de ces hydrates peuvent subsister en équilibre labile avec leur solution saturée, si la température de transition est dépassée. De plus la forme labile ne se transforme que très lentement en la forme stable, même en présence d'amorce cristalline. La détermination précise de la température de transition est donc délicate. L'analyse thermique ordinaire ne donne aucun résultat. L'analyse dilatométrique fait apparaître le phénomène, si la variation de température est suffisamment lente; mais pour obtenir une température correcte il est indispensable d'apporter à cette opération un soin particulier. Par exemple, la courbe dilatométrique montre une cassure très nette à $31^{\circ}8$ ou à $29^{\circ}1$ suivant que l'on procède par échauffement ou par refroidissement. Dans les deux cas la variation de température est de 1° toutes les trois minutes. En réduisant la variation de température à $3/10$ de degré toutes les cinq heures, la cassure apparaît sensiblement à la même température : $30^{\circ}7$, que l'on procède par élévation ou par abaissement de température. Le point de rencontre des deux branches de solubilité étant marqué par une cassure nette, on peut déterminer la température d'une manière graphique. On obtient deux nouvelles valeurs : l'une par extrapolation, en ne faisant intervenir que

les équilibres stables, soit 30°7; l'autre par interpolation en utilisant l'ensemble de deux courbes, soit 30°6.

Nous adoptons le nombre 30°7 comme température de transition relative à l'équilibre :



On s'explique ainsi la diversité des nombres indiqués avant ce travail 29°3 (Hartshorne) (8), 31°5 (Tanzow) (9), Steele et Johnson (5) 31°8 (Matsui et Oguri) (10).

Remarque. — L'expérience suivante montre bien que les températures de 31°5 et 31°8 indiquées plus haut sont trop élevées. Une solution ne renfermant que du sulfate de nickel, évaporé à 30°7, abandonne les deux hydrates simultanément.

Point de transformation entre les deux variétés de l'hexahydrate. — La détermination de la température de transformation entre les deux variétés de l'hexahydrate est délicate. La transformation se fait avec retard dans les deux sens; de plus elle est lente. L'analyse thermique ordinaire ne la manifeste même pas. L'emploi d'un dilatomètre fait apparaître le phénomène; la courbe traduisant la variation du volume avec la température montre une cassure plus ou moins nette, mais la température correspondant à cette cassure varie beaucoup d'une expérience à l'autre. Elle dépend de la vitesse avec laquelle on fait varier la température et pour une même vitesse elle n'est pas la même suivant qu'on opère par élévation ou abaissement de température. On observe facilement un écart de plusieurs degrés. Nous avons déterminé cette température en observant au microscope polarisant les cristaux en équilibre avec la solution. Deux observations consécutives sont séparées par une durée d'agitation de 8 heures. On trouve ainsi : 53°8. Cette valeur est confirmée par extrapolation à l'aide de la courbe de solubilité (point G fig. 1). Antérieurement les nombres indiqués pour la température de transformation de l'hexahydrate varient de 52°5

(Benrath et Thiemann) (11), à 58°3 (Vilbrandt et Bender) (6); le nombre de Steele et Johnson est 53°3 (5).

Rappelons que la variété dite « bleue », quadratique, stable au-dessous de la température de transformation, et la variété « verte », monoclinique, stable au-dessus, sont connues depuis 1826. Nous nous bornons à citer les principaux savants qui les ont étudiées : Philipps (12), Mitscherlich (13), Pierre (14), Hunt (15), Reusch (16), Kopp (17), Lecoq de Boisbaudran (18), Tanzow (9), Marignac (19). La courbe de solubilité de l'hexahydrate est prolongée jusqu'au point d'ébullition, sous la pression normale. La solution saturée de l'hexahydrate bout à 107°7 et renferme 48 g. 1 de sel anhydre 0/0.

Hydrates inférieurs du sulfate de nickel. — Les équilibres de solubilité en présence de l'heptahydrate ou de chacune des deux formes de l'hexahydrate sont atteints rapidement. Une heure d'agitation suffit; la concentration de la

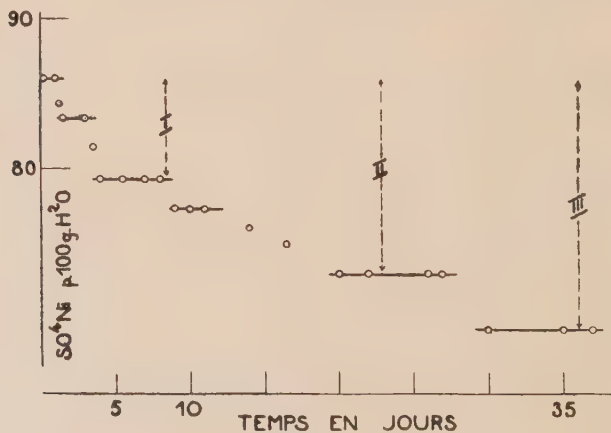


Fig. 2.

solution reste fixe. Mais aux températures élevées un phénomène nouveau se produit. La densité de la solution s'abaisse, en même temps qu'une modification de la phase solide se

manifeste; on observe facilement un changement de couleur. La durée pendant laquelle la solution évolue ainsi est très longue. Elle varie, pour une même vitesse d'agitation, entre quatre à cinq mois au voisinage de 85° et un mois à 100° . La diminution de la solubilité à une température donnée ne se fait pas de manière continue, sauf dans un petit intervalle de température avoisinant 85° . Des paliers de solubilité, de durée variable, suivant les conditions expérimentales, température spécialement, se succèdent. On en rencontre jusqu'à six. La figure 2 relative à 104° met en évidence ce phénomène; le palier le plus bas est atteint pour une solubilité de 69 g. 3 pour 100 g. d'eau alors que la solution saturée de l'hexahydrate renferme 86 g. de sel anhydre pour 100 g. d'eau. Quatre autres paliers se placent entre ces deux extrêmes.

Cette expérience s'est prolongée pendant 37 jours. Au cours de son évolution la solution est analysée avec dosage séparé de l'ion SO_4^{--} et de l'ion Ni^{++} .

Voici les résultats à plusieurs températures :

Température	Durée d'agitation	Ion Ni^{++}	Ion SO_4^{--}
100°	8 jours	1	1,003
100°	10 jours	1	1,014
100°	33 jours	1	1,003
104°	13 jours	1	1,002
moyenne : 1,006.			

On trouve toujours sensiblement un ion SO_4^{--} pour un ion Ni^{++} . Les phénomènes observés ne résultent donc pas d'une hydrolyse (¹).

Remarque. — Le diagramme précédent a été établi à l'aide de trois expériences successives nécessitées par l'épuisement de la solution à la suite des nombreux prélèvements effectués. Chacune est faite à partir de la solution saturée

(¹) Quelques mesures ont été faites sur l'hydrolyse du sulfate de nickel en solution diluée seulement ($v = 3a$ litres) (G. Denham) (20).

d'hexahydrate avec excès de sel. Pour la première expérience la solution est prélevée dès le début ; on atteint le deuxième et le troisième palier de solubilité.

Pour la deuxième expérience, les prélèvements commencent le 8^e ou 9^e jour. A ce moment la solubilité s'est abaissée à celle qui correspond au troisième palier. Cette expérience permet d'atteindre les quatrième et cinquième paliers. Pour la troisième enfin les prélèvements commencent seulement le 25^e ou le 26^e jour, alors que la solubilité a atteint celle relative au cinquième palier.

Diagramme de solubilité des hydrates inférieurs. — Un diagramme analogue au précédent peut être établi à toute température supérieure à 84°8. Au-dessous de cette tempéra-

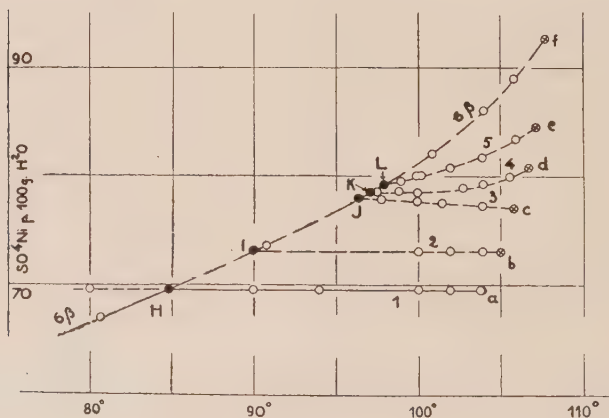


Fig. 3.

ture la solution saturée de l'hexahydrate ne se modifie pas, si elle est agitée à température constante. Les solubilités relatives aux différents paliers obtenus pour différentes températures et portées sur un même diagramme, se placent sur 6 courbes régulières (fig. 3).

Ce diagramme fait apparaître, en plus de l'hexahydrate,

l'existence de 5 phases solides nouvelles, qui apparaissent successivement au sein de la solution par chauffage isotherme.

Températures d'ébullition. — L'existence de ces différents solides et les transformations qu'ils subissent sont encore mises en évidence par l'étude de l'ébullition. Dans les mêmes conditions expérimentales, en particulier pour une même surchauffe et sous la même pression, on observe un abaissement discontinu de la température d'ébullition en présence de sel solide. Sous la pression atmosphérique, cette dernière passe de $107^{\circ}7$ à $103^{\circ}9$, soit une chute de $3^{\circ}8$, après s'être fixée temporairement à 4 paliers successifs : $107^{\circ}2$, $106^{\circ}6$, $105^{\circ}9$, $105^{\circ}1$. Dans la figure précédente, chaque courbe de solubilité est limitée au point d'ébullition normal : *a*, *b*...

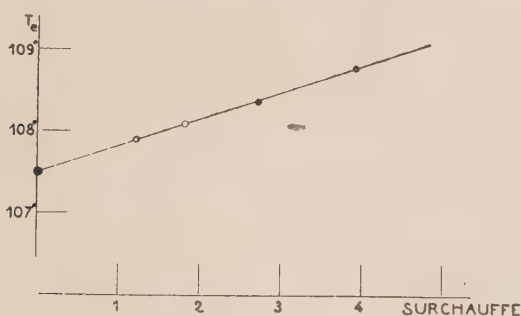


Fig. 4.

La détermination des températures d'ébullition est faite avec beaucoup de soin pour éviter les nombreuses causes d'erreur, en particulier celle causée par la surchauffe. Les expériences faites reviennent à opérer, soit à pression constante, soit à surchauffe constante. Pour une pression donnée, on adopte comme température d'ébullition celle qui correspond à une surchauffe nulle. Cette température se détermine facilement par extrapolation puisque la courbe

expérimentale qui indique la variation de la température d'ébullition en fonction de la surchauffe est toujours voisine d'une droite. La figure 4 en est un exemple.

Par suite de l'évaporation causée par l'ébullition, il n'est pas possible d'observer les 6 paliers successifs d'ébullition à l'aide d'une seule expérience. Généralement la solution est épuisée lorsque, partant de la solution saturée de l'hexahydrate, on a atteint le troisième palier d'ébullition, donc $106^{\circ}6$. Dans une seconde expérience on opère à une température inférieure à l'ébullition, 100° par exemple. Lorsque le troisième palier de solubilité est atteint on élève la température de manière à provoquer l'ébullition. Tout d'abord la température reste en palier à $106^{\circ}6$ si la pression est normale, puis elle s'abaisse d'une manière discontinue en passant par les paliers inférieurs : $105^{\circ}9$ et $105^{\circ}1$.

Une troisième expérience conduite d'une manière analogue est nécessaire pour atteindre le palier d'ébullition le plus bas.

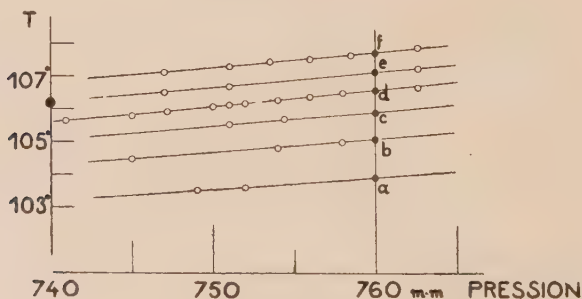


Fig. 5.

Les cinq transformations successives de la phase solide mises en évidence, au-dessus de $84^{\circ}8$, par abaissement discontinu de la solubilité, se retrouvent à l'ébullition, mais elles sont plus rapides. De nombreuses expériences ont été faites pour étudier l'ébullition des solutions sous différentes pressions. Le phénomène se retrouve toujours. Si l'on porte

sur un diagramme les températures d'ébullition relatives aux 6 paliers, en fonction de la pression, on obtient un réseau de 6 courbes très régulières, pratiquement rectilignes dans l'intervalle des pressions considérées (fig. 5).

Les températures d'ébullition portées sur le diagramme précédent correspondent toutes à une surchauffe nulle.

Nature des phases solides. — Nous l'avons déterminée par des analyses directes des cristaux correspondant à des paliers de solubilité (dosage électrolytique du nickel, l'eau est obtenue par différence). La solution mère est extraite du tube à solubilité, maintenu à la température de l'expérience; puis les cristaux sont séchés par compression entre deux plaques de porcelaine poreuse, chauffées à la même température. Voici les nombres donnés par l'analyse des

Branche	Température	mol./g. H ² O pour 1 mol./g. SO ⁴ Ni	Moyenne	Phase solide
Gf	100°	6,03	6,10	SO ⁴ Ni, 6H ² O
	100	6,10		
	100	6,15		
	100	6,06		
	106	6,19		
	105	6,20		
	85	6,02		
Le	104	4,90	4,91	SO ⁴ Ni, 5H ² O
	100	5,02		
Kd	102	4,02	4,08	SO ⁴ Ni, 4H ² O
	104	4,20		
	104	4,02		
Jc	100	3,04	3,19	SO ⁴ Ni, 3H ² O
	100	3,07		
	100	3,27		
	106	3,37		
Ib	101	2,21	2,21	SO ⁴ Ni, 2H ² O
	102	2,04		
	106	2,20		
Ha	103	1,17	1,23	SO ⁴ Ni, H ² O
	101,5	1,27		

différentes phases solides en équilibre avec les solutions représentées par les branches de solubilité successives : Gf, Le, Kd, Jc, Ib et Ha (fig. 3).

Nous admettons donc que le sulfate de nickel se présente sous sept états d'hydratation différents. (L'analyse indirecte confirmera ce résultat, voir chap. II).

L'hexahydrate β est labile au-dessus de $84^{\circ}8$; le monohydrate (branche Ha) est le seul hydrate stable.

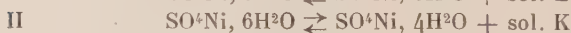
L'hexahydrate β se déshydrate progressivement par voie humide en donnant successivement cinq hydrates inférieurs. Ce phénomène remarquable s'observe à toute température supérieure à 98° (point L, fig. 3).

La déshydratation s'arrête au monohydrate. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence une modification de cette phase solide dans les conditions de nos expériences et nous montrerons ultérieurement (chap. II) que le sel anhydre ne pourrait se rencontrer comme phase solide qu'à une température plus élevée que celles considérées.

Le diagramme de solubilité comporte vers les températures élevées cinq points remarquables, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Point	Température	g. SO^4Ni p. 100 g. H^2O	Solides coexistants
L	98°	79,2 (*)	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$
K	$97,2$	78,5 (*)	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$
J	$96,4$	78,0 (*)	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$
I	$90,3$	73,1 (*)	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
H	$84,8$	69,3	$\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni} \cdot \text{H}^2\text{O}$
(*) Equilibres labiles.			

Seules les transformations relatives aux équilibres :



ont pu être observées par analyse thermique, au refroidissement.

Cependant il est nécessaire de prendre des précautions pour repérer ainsi d'une manière exacte la température de transition. Deux expériences, que l'on peut considérer comme typiques, permettent de fixer à 98° , pour la première, et $97^{\circ}2$ pour la seconde, les températures relatives aux points L et K. On s'est assuré que la phase solide de départ était le pentahydrate pour la première et le tétrahydrate pour la seconde. Les nombres ainsi trouvés s'accordent avec ceux fournis par le diagramme de solubilité : 98° et $97^{\circ}2$.

On remarquera que la solubilité du monohydrate et celle du bihydrate sont pratiquement indépendantes de la température. Ces deux hydrates sont nettement jaunes. Le tétrahydrate est vert clair et le trihydrate jaune verdâtre.

Notons seulement que Robson (21) a présenté dans le cas du sulfate de magnésium un diagramme qui rappelle celui que nous donnons pour le sulfate de nickel.

Remarques. — Nous avons fait au cours de ce travail des observations curieuses qui font penser que certains phénomènes ordinairement simples présentent, dans le cas considéré, un caractère assez particulier. Ainsi l'addition d'eau à une solution en équilibre avec le monohydrate solide entraîne tout d'abord un abaissement de la concentration de la solution, ce qui est normal, suivi d'un relèvement, qui se poursuit bien au delà de la concentration initiale, atteint un maximum, puis retombe à la concentration de départ. L'expérience entière est très lente ; elle se prolonge pendant 5 à 6 semaines (fig. 6, I) au moins, malgré une vive agitation. Elle est faite sans variation de température, l'eau étant prise à la même température que celle de la solution. Par exemple, à 100° , la solubilité tombe de 69 g. 6 à 61 g. 3 remonte à 80 g., et revient finalement à 69 g. 6 o/o d'eau.

D'autre part, une solution sursaturée par rapport au monohydrate, additionnée d'un germe de ce sel, donne un précipité et l'on observe une forte baisse de la concentration, puis cette dernière se relève jusqu'au voisinage de sa valeur initiale et s'abaisse ensuite pour se fixer à la solubilité du monohydrate. Ici encore l'expérience est très longue (fig. 6, II).

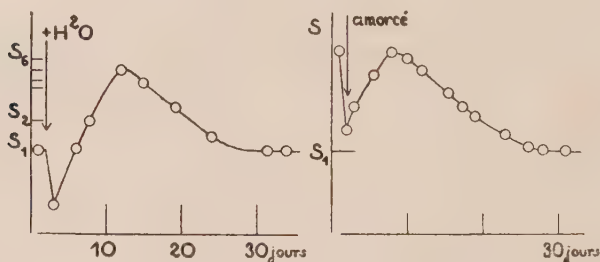


Fig. 6.

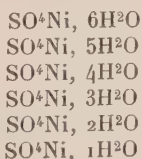
On aboutit dans chacune de ces expériences à une solution en équilibre avec le monohydrate. Cet équilibre est atteint dans le premier cas par dissolution du monohydrate et dans le second par précipitation. Chacun de ces phénomènes est très lent. On observe la formation temporaire de cristaux verts bien différents du monohydrate, dus à un hydrate riche, qui peut aller jusqu'à $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nous pensons que les phénomènes suivants se succèdent : hydratation partielle du monohydrate, dissolution relativement rapide de l'hydrate riche, puis reprécipitation lente du monohydrate.

Travaux antérieurs. — A notre connaissance les auteurs qui ont étudié avant nous la solubilité du sulfate de nickel, n'ont jamais fait intervenir comme phase solide que l'heptahydrate et les deux variétés de l'hexahydrate, en l'absence de tout autre corps. Steele et Johnson (5) en 1904, puis Vilbrandt et Bender (6) en 1923, ont étendu les mesures depuis

la température cryohydratique jusqu'au voisinage de 100°. A toute température, la solubilité indiquée par les deux premiers de ces auteurs est inférieure à celle qui résulte de nos expériences. L'écart s'accroît avec la température. Ainsi à 89°, ils indiquent 67 g. 9 de sulfate de nickel anhydre pour 100 g. d'eau, alors que nous avons trouvé 72 g. 9. Les nombres de Vilbrandt et Bender sont plus rapprochés des nôtres, mais ici encore l'écart s'accroît aux températures élevées. Plus récemment (1934) Benrath et Thiemann (11) ont fait de nouvelles mesures à 12 températures, allant de 0° à 98°2. Les nombres correspondants s'accordent d'une manière assez étroite avec les nôtres jusqu'aux environs de 60°. Au delà ils diffèrent d'une manière notable. Ainsi à 98°2 ces auteurs indiquent 76 g. 8 de sel anhydre pour 100 g. d'eau pour la solubilité de l'hexahydrate, alors que nous avons trouvé 80 g. 2. Le mémoire de Benrath et Thiemann ne mentionne pas notre note aux *Comptes Rendus* sur le même sujet (1), antérieure de cinq mois et aucune allusion ne s'y trouve au sujet des difficultés rencontrées au-dessus de 84°8 par suite de la déshydratation progressive de l'hexahydrate au sein de la solution. Il y est seulement question de l'intervention du monohydrate au-dessus de 103°. Cette température déterminée par extrapolation est très grossièrement erronée. Signalons seulement les mesures anciennes de Tobler (22), puis celles de Etard (23).

Déshydratation du sulfate de nickel.

Notre travail met en évidence des phénomènes variés de déshydratation saline en solution aqueuse. En partant de l'heptahydrate, on rencontre successivement les hydrates :



A côté de la méthode classique de déshydratation par voie sèche, apparaît une nouvelle méthode : déshydratation par voie humide, qui semble devoir être plus féconde que la première pour la recherche d'hydrates fragiles. La méthode par voie humide est une méthode d'équilibre entre solutions et solides ; elle est par suite très lente et son action est ménagée. Elle s'oppose donc à la déshydratation par voie sèche dans un courant d'air sec ou même un courant d'air humide qui est brutale, et où le système est toujours plus ou moins éloigné de l'état d'équilibre.

Des phénomènes de déshydratation en milieu aqueux liquide sont connus depuis longtemps ; rappelons le cas classique de l'hydrate cuivrique, qui noircit en se transformant en oxyde à l'ébullition. Peut-être le phénomène est-il assez différent, si l'on partage l'opinion de Quartaroli (24) qui fait intervenir une catalyse par l'eau oxygénée.

Différents essais ont été faits pour suivre la déshydratation par voie sèche de l'heptahydrate du sulfate de nickel. La méthode de déshydratation par élévation de température dans le vide et mesure de la perte d'eau par lecture de la pression (Hackspill et Stempfël) donne une courbe « perte d'eau-température » formée de deux branches (25), dont le point d'intersection correspond à une perte de 5 mol./g. d'eau (température voisine de 100°, Hackspill et Kieffer) (26). Vers la même époque (1927), Moles et Crespi (27), en chauffant l'heptahydrate dans un courant d'air sec, observent une perte de six molécules d'eau à 110° et de sept à 220°. Des expériences analogues faites ultérieurement ont confirmé ce résultat (Seyewetz et Brissaud) (28). Hofmann et Wanjukow (29) opérant aussi par déshydratation dans un courant d'air sec, ont fait intervenir le tétrahydrate et le monohydrate. Rakusin et Brodski (30) utilisant également un courant d'air sec, à la « température ordinaire » ont mis en évidence l'hexahydrate seulement. Il semble qu'aucun travail n'ait été publié, sur l'étude systématique de la déshydratation du sulfate de nickel

hydraté en variant les conditions expérimentales, en particulier par l'emploi des deux méthodes d'étude des systèmes chimiques qui se sont déjà montrées si fécondes : pesée continue à température linéairement variable (Marcel Guichard) (31-35) et pesée à température constante (Schreiber et Selva) (36). D'autre part, de graves erreurs d'interprétation sont possibles, des perturbations par changement d'état pouvant ralentir la perte de poids jusqu'à donner des paliers n'indiquant nullement la formation d'hydrates définis (M. Guichard) (32).

NOMBRES EXPÉRIMENTAUX

Remarques :

- 1° Les durées d'agitation sont exprimées en jours, sauf dans le cas où la lettre H placée à côté du nombre indique la durée en heures.
- 2° Les nombres marqués d'un astérisque (*) se rapportent à des équilibres labiles (*).

Température	Durée d'agitation	Solubilité		Phase solide
		p. 100 g. H ² O	p. 100 solution	
Système : H ² O — SO ⁴ Ni				
— 3,4		26,6	21,0	Glace et SO ⁴ Ni, 7H ² O
— 1,6		14,6	12,7	Glace
— 0,9		10,0	9,1	Glace
0	2	28,1	21,9	SO ⁴ Ni, 7H ² O
5	2	30,4	23,3	»
10	2	33,0	24,9	»
15	2	35,6	26,3	»
20	4	38,4	27,7	»
25	4	41,2	29,2	»
27	2	42,3	29,7	»
28,5	2	43,2	30,2	»
30	6	44,1	30,6	»
32,6	1 H	45,6	31,3	» (*)

(*) Il en sera ainsi pour tous les tableaux de nombres.

Température	Durée d'agitation	Solubilité		Phase solide
		p. 100 g. H ² O	p. 100 solution	
Système : H ² O — SO ⁴ Ni (suite).				
27°	1 H	43,1	30,1	SO ⁴ Ni, 6H ² O α (*)
28,5	1 H	43,6	30,4	» (*)
30,7	14	44,3	30,7	SO ⁴ Ni, 7H ² O et SO ⁴ Ni, 6H ² O
32,6	2	45,1	31,1	SO ⁴ Ni, 6H ² O α
35	2	46,0	31,5	»
40	2	48,2	32,5	»
45	2	50,2	33,4	»
50	2	52,8	34,6	»
52	2	53,8	35,0	»
58,2	3 H	56,6	36,1	» (*)
50	1 H	53,2	34,7	SO ⁴ Ni, 6H ² O β
53,8	2	54,6	35,3	SO ⁴ Ni, 6H ² O α et SO ⁴ Ni, 6H ² O β
55	2	55,0	35,5	SO ⁴ Ni, 6H ² O β
58,2	2	56,2	36,0	»
60	2	56,9	36,3	»
61,8	3	57,7	36,6	»
65	2	58,9	37,1	»
70	2	61,0	37,9	»
75	2	63,6	38,9	»
80,5	2	67,0	40,1	»
90,7	1	73,6	42,4	SO ⁴ Ni, 6H ² O β (*)
100,8	3 H	82,0	45,1	»
101,5	3 H	82,8	45,3	»
104	2 H	86,1	46,3	»
106	1 H	89,0	47,1	»
107,8	1/2 H	92,5	48,1	»
98	—	79,2	44,2	SO ⁴ Ni, 6H ² O β et SO ⁴ Ni, 5H ² O
98,8	3	79,5	44,3	SO ⁴ Ni, 5H ² O (*)
100	1	80,0	44,4	»
100,8	1	80,2	44,5	»
101,4	4	81,0	44,7	»
102	4	81,4	44,8	»
104	1	81,7	44,9	»
105	3	82,5	45,2	»
106	7 H	83,3	45,4	»
97,2	12	78,5	44,0	SO ⁴ Ni, 6H ² O β et SO ⁴ Ni, 4H ² O
98,8	10	78,6	44,0	SO ⁴ Ni, 4H ² O (*)
100	9	78,6	44,0	»
101,4	7	78,5	44,0	»
104	5	79,2	44,2	»
106	2	80,1	44,4	»

Température	Durée d'agitation	Solubilité		Phase solide
		p. 100 g. H ² O	p. 100 solution	
Système : H ² O — SO ⁴ Ni (suite).				
96,4	30	78,0	43,8	SO ⁴ Ni, 6H ² O β et SO ⁴ Ni, 3H ² O SO ⁴ Ni, 3H ² O (*)
100	19	77,3	43,6	
101,5	13	77,4	43,6	»
104	9	77,2	43,6	»
104,5	2	77,0	43,5	»
106	2	76,8	43,5	»
90,3		73,1	42,2	SO ⁴ Ni, 6H ² O β et SO ⁴ Ni, 2H ² O SO ⁴ Ni, 2H ² O (*)
100	32	73,1	42,2	
102	23	73,1	42,2	»
104	20	73,0	42,2	»
84,8		69,3	40,9	SO ⁴ Ni, 6H ² O β et SO ⁴ Ni, H ² O SO ⁴ Ni, H ² O
90 (**)	40	69,3	40,9	
94	60	69,3	40,9	»
100	41	69,5	40,9	»
102	33	69,3	40,9	»
104	28	69,3	40,9	»
(**) Agité d'abord pendant 8 jours à 104°.				

CHAPITRE II

ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ DANS LE SYSTÈME : SULFATE DE NICKEL — ACIDE SULFURIQUE — EAU.

Il était indiqué de soumettre à l'épreuve d'une méthode de détermination indirecte les résultats donnés par l'analyse directe des hydrates du sulfate de nickel après séparation de leurs solutions mères. Cette séparation n'est jamais possible d'une manière parfaite; elle conduit donc à des conclusions qui peuvent être suspectées. L'addition d'acide sulfurique permet d'utiliser la méthode classique des « restes » (H. Schreinemakers) (38) ainsi que celles des « ensembles » (E. Cornec, A. Chrétien) (39-42) qui ne sont applicables qu'aux systèmes ternaires. Le choix de l'acide sulfurique était assez justifié. On pouvait prévoir en effet, que le domaine d'existence de chaque hydrate s'étendrait notablement vers les basses températures, en raison de la solubilité pratiquement illimitée de l'acide sulfurique.

Isotherme de 90°

Les mélanges qui constituent les ensembles sont faits par addition de l'heptahydrate : $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ très finement pulvérisé à la solution aqueuse d'acide sulfurique de composition choisie.

Equilibres stables. — Il n'existe qu'une phase stable : le monohydrate : $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par suite l'isotherme de solubilité est formé d'une branche unique ; AB (fig. 7). Les droites

« solution-ensemble » comme les droites « solution-reste » issues des points de AB convergent bien au point P qui figure le sel SO^4Ni , H^2O .

Dans tout ce travail la méthode des « restes » et celle des « ensembles » conduisent à une conclusion identique quant à la nature de la phase solide. On s'est limité à tracer la

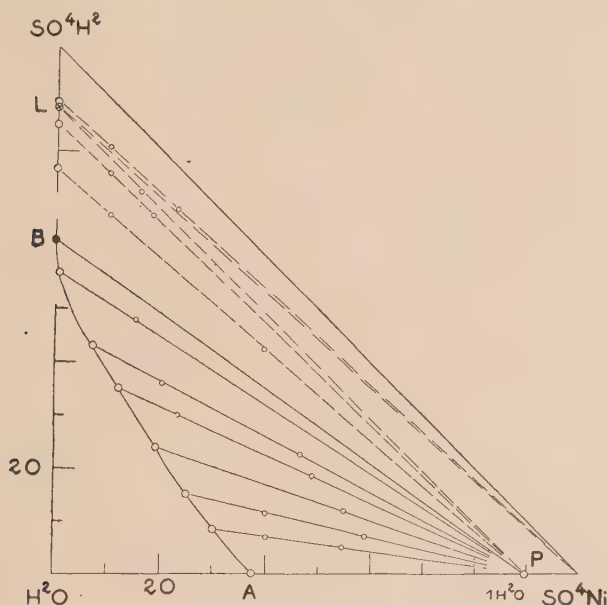


Fig. 7.

droite « solution-ensemble-reste » pour tous les diagrammes figurés; le point E relatif à l'ensemble est toujours compris entre le point figurant la solution et le point figurant le reste.

La solubilité du sulfate de nickel s'abaisse toujours par addition d'acide sulfurique. Elle devient nulle quand la concentration de l'acide sulfurique s'élève à 61 g. p. 100 (point B).

Le sulfate de nickel est insoluble dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique qui renferme plus de 61 g. d'acide sul-

furique p. 100. Il reste inaltéré si la concentration de l'acide sulfurique s'élève à 88 g. 6 p. 100. Au delà de cette concentration, le monohydrate perd son eau et se transforme en sel anhydre.

A la température de 90°, les solutions d'eau et d'acide sulfurique renfermant au moins 88 g. 6 p. 100 d'acide sulfurique (point L) ont une action déshydratante sur le corps : $\text{SO}^4\text{Ni}, \text{H}_2\text{O}$.

Les équilibres entre le monohydrate et la solution s'établissent très lentement. Les durées d'agitation sont de 30 à 8 jours quand la teneur en acide croît de 0 à 100 g. p. 100.

Équilibres labiles. — Le passage de l'heptahydrate au monohydrate se fait par étapes. Il est possible de saisir assez

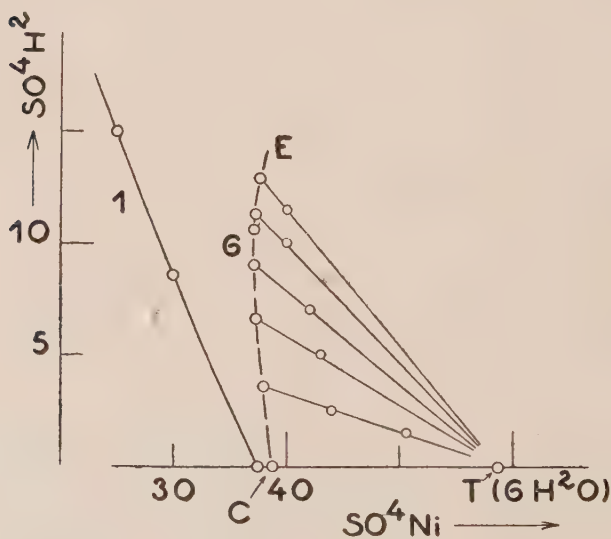


Fig. 8.

facilement les états intermédiaires par des mesures de solubilité et par des mesures de densité des solutions lorsque la concentration de l'acide sulfurique reste faible.

Hexahydrate. — La courbe de solubilité de l'hexahydrate se place en CE (fig. 8). Toutes les droites « solution-ensemble-reste » relatives à cette courbe convergent bien au point T de l'axe des abscisses qui représente l'hydrate $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$. La solubilité de l'hexahydrate varie peu par addition d'acide sulfurique.

Elle diminue d'abord lentement, passe par un maximum (10 g. 5 p. 100 d'acide sulfurique), puis augmente lentement.

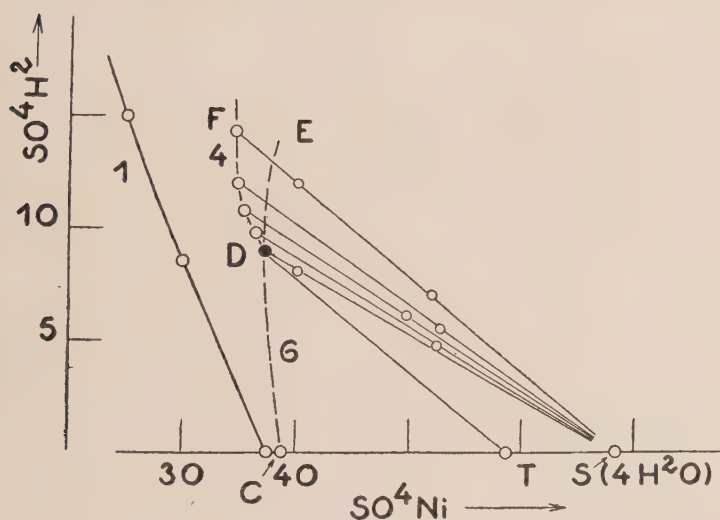


Fig. 9

Tétrahydrate. — La courbe de solubilité rencontre celle de l'hexahydrate en D. Les droites « solution-ensemble-reste » relatives à la branche FD convergent au point S de l'axe des abscisses qui correspond à l'hydrate : $\text{SO}^4\text{Ni}, 4\text{H}^2\text{O}$ (fig. 9). La solution du point figuratif D est en équilibre avec l'hexahydrate et le tétrahydrate :



Elle renferme 9 g. SO^4H^2 et 37 g. SO^4Ni ,

Dihydrate. — La branche de solubilité du dihydrate rencontre celle de l'hexahydrate près de l'axe des abscisses (point I) (fig. 11) et se confond pratiquement avec une droite (ligne IJ). L'analyse indirecte ne laisse aucun doute sur l'identification de cet hydrate dont la composition correspond au point Q. La couleur du dihydrate est assez voisine de celle du trihydrate, jaune verdâtre.

Il est donc possible de tracer une courbe de solubilité pour cinq hydrates, renfermant respectivement 1, 2, 3, 4 et

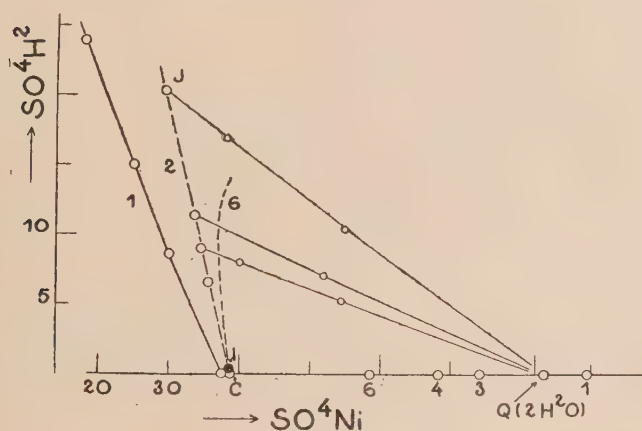


Fig. 11.

6 mol./g. d'eau pour 1 mol./g. de sulfate de nickel. Les cinq courbes correspondantes sont figurées sur le même diagramme (fig. 12). On voit qu'à 90°, en présence d'acide sulfurique, seul le monohydrate ne peut pas coexister à l'état solide en équilibre avec l'hexahydrate.

La concentration en acide sulfurique de la solution en équilibre avec deux hydrates diminue quand on remplace le tétrahydrate par le trihydrate et par le bihydrate (points D, G et I). Dans ce dernier cas la solution ne renferme pratiquement plus d'acide sulfurique. En effet la température de tran-

sition entre l'hexahydrate et le dihydrate dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}^4\text{Ni}$ est très voisine de la température considérée (90°3). On voit qu'en ajoutant une solution sulfurique à de l'heptahydrate solide, on aboutit à un corps de fond formé toujours de monohydrate pur, à condition que la solution initiale renferme au plus 88,6 o/o d'acide sulfurique (point L). La déshydratation en solution de l'heptahydrate se fait par étapes qu'il est possible de saisir si la solution initiale

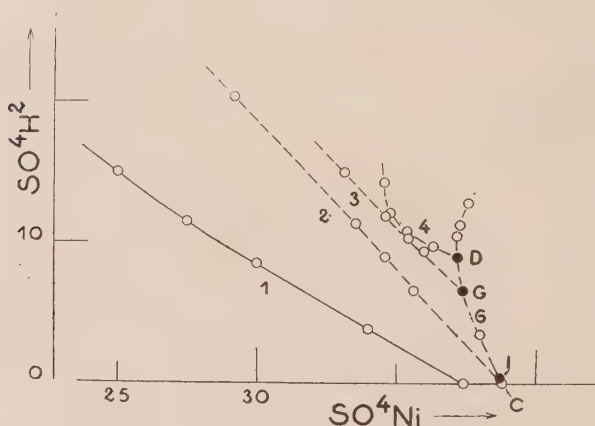


Fig. 12.

n'est pas trop riche en acide sulfurique. Pratiquement les hydrates ne sont plus accessibles quand la concentration en acide sulfurique de la solution aqueuse ajoutée à l'heptahydrate dépasse 43 g. p. 100. Ce nombre s'obtient en prenant l'intersection entre l'axe des ordonnées et la droite qui joint le point $\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}_2\text{O}$ de l'axe des abscisses au dernier point de la courbe de l'hexahydrate. Si l'expérience est faite à partir de l'heptahydrate, on n'obtient pas d'une façon absolument rigoureuse cette valeur, pas plus que les suivantes, car $\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}_2\text{O}$ perd immédiatement 1 mol./g. d'eau qui fausse la composition de l'« ensemble » ; par contre lorsqu'on ajoute la solution aqueuse d'acide à l'hexahydrate, l'extrapolation

donne des valeurs exactes et non approchées. Si la concentration de l'acide est supérieure à 27 g. p. 100 environ (23 g. 8 en partant de $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$) les quatre hydrates intermédiaires peuvent être séparés.

Le tétrahydrate n'apparaît pas si la concentration est inférieure à 27 g. 0/0 (23 g. 8 en partant de $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$). Le trihydrate ne se forme pas si cette concentration est inférieure à 21 g. (18 g. 3 en partant de $\text{SO}^4\text{N}, 6\text{H}^2\text{O}$).

Le dihydrate se rencontre pour les plus faibles concentrations en acide sulfurique ; le point I qui correspond à l'équilibre :



est très voisin du point C qui représente la solubilité de l'hexahydrate dans l'eau pure. Les divers équilibres labiles sont observables pendant des durées qui diminuent très rapidement à mesure que la solution initiale est plus riche en acide sulfurique. A titre d'indication, la même série d'expériences donne les nombres suivants à 90° :

En l'absence d'acide sulfurique, l'hexahydrate subsiste comme phase solide unique pendant 14 jours, puis le monohydrate commence à précipiter. La transformation de l'hexahydrate s'observe dès le cinquième jour si la solution initiale renferme 11 p. 100 d'acide sulfurique ; elle commence dès la première heure si la concentration en acide sulfurique atteint 45 g. p. 100. D'autres variables interviennent d'ailleurs ; en particulier, il est indispensable d'éviter la présence de germes cristallins pouvant entraîner une précipitation prématurée de phase solide. Pour cette raison la préparation de l'hydrate : $\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}^2\text{O}$ mis en œuvre, doit être conduite de manière à ne laisser subsister que l'heptahydrate seul. D'autre part, il faut se placer dans les conditions les moins favorables à la formation de ces germes ; éviter notamment tout échauffement local. Voici un moyen simple et efficace de réaliser ce double but : la solution aqueuse d'acide sulfurique choisie pour l'expérience est refroidie à basse température (— 10°) ; l'hep-

tahydrate en excès y est ajouté progressivement et l'ensemble est agité pendant plusieurs heures à basse température, puis porté à la température de l'expérience. La concentration minimum de l'acide sulfurique compatible avec l'existence des hydrates labiles inférieurs croît quand on passe du dihydrate au trihydrate et au tétrahydrate (points I, G, D).

On s'explique ainsi que la durée d'existence du tétrahydrate est plus réduite que celle du trihydrate et plus encore que celle du dihydrate, par addition d'acide sulfurique. Il n'est donc pas surprenant que le pentahydrate, rencontré dans le système binaire ; H^2O-SO^4Ni , passe inaperçu en présence d'acide sulfurique ; il ne peut se rencontrer que dans le domaine de concentration en acide sulfurique où la durée d'existence de l'hexahydrate, forme labile la plus tenace, est réduite à une heure environ.

Courbe de densité. — Pentahydrate. — La détermination d'une solubilité nécessite souvent un temps qui dépasse la durée d'existence de certaines formes labiles. Celles-ci,

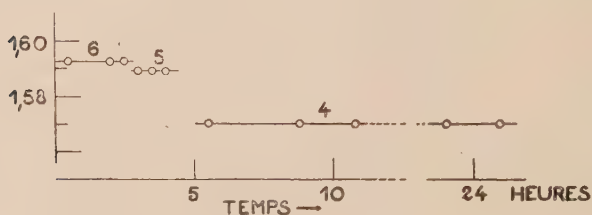


Fig. 13.

peuvent ainsi passer inaperçues, la transformation suivante s'étant déclenchée pendant l'analyse de la solution. On peut se contenter de la densité pour suivre l'évolution des phénomènes. Une variation de densité traduira la transformation d'un hydrate en un autre hydrate, donc la coexistence de solides ; un palier de densité manifestera l'arrêt à un équilibre déterminé. Comme la prise de densité est très rapide, on

peut saisir des équilibres labiles de très courte durée. Ainsi non seulement la formation successive des hydrates labiles à 6, 4, 3 et 2 mol./g. d'eau est mise en évidence par la courbe des densités, mais un court palier apparaît entre celui qui caractérise l'hexahydrate et celui qui caractérise le tétrahydrate. Ce palier correspond vraisemblablement au pentahydrate : $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La figure 13 reproduit à titre d'exemple la variation de densité d'une solution préparée à partir d'un ensemble renfermant : $\text{H}_2\text{O} : 51$; $\text{SO}^4\text{H}^2 : 10$; $\text{SO}^4\text{Ni} : 39$ g. p. 100. Les prises de solution pour la mesure de den-

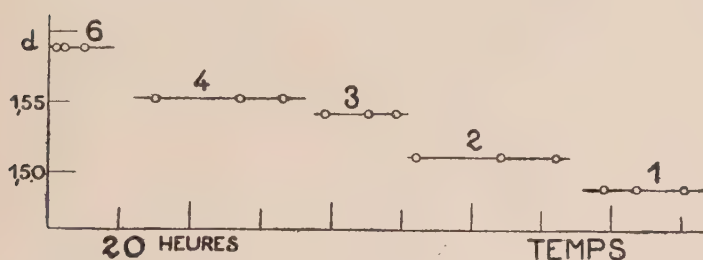


Fig. 14.

sité sont faites seulement quand le solide paraît homogène.

Si les densités sont prises à des intervalles de temps plus grands, le pentahydrate n'apparaît plus (fig. 14) ; Ensemble primitif :

$\text{H}_2\text{O} : 51$ g. ; $\text{SO}^4\text{H}^2 : 9$ g. ; $\text{SO}^4\text{Ni} : 40$ g.

Isotherme de 50°.

L'isotherme de solubilité représentée (fig. 15) montre trois branches qui correspondent aux hydrates à $6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $1\text{H}_2\text{O}$. Le tétrahydrate (branche DF) est toujours une forme labile. Il se rencontre dès que la concentration en acide de la

solution aqueuse ajoutée à l'heptahydrate atteint 50 g. p. 100 (exactement 46 g. p. 100 en partant de $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$) L'hexahydrate existe à l'état de phase solide stable (branche CK) ⁽¹⁾ et sous forme labile (branche KE). Sa courbe présente, comme à 90°, un minimum de solubilité, mais le phénomène, plus accentué, a lieu pour une concentration beaucoup plus grande en acide sulfurique. La solubilité du sulfate de nickel

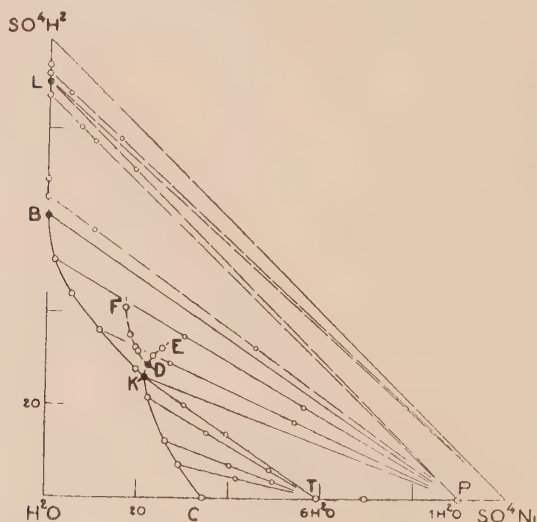


Fig. 15.

sous forme d'hexahydrate ou de monohydrate s'abaisse rapidement quand la solution s'enrichit en acide sulfurique; elle devient nulle pour une concentration de 61 g. 5 p. 100 d'acide. L'acide sulfurique n'a aucune action sur le monohydrate, tant que sa concentration reste inférieure à

(¹) L'hexahydrate se rencontre à l'état de phase stable dans le système $\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Ni}$ dès que la température s'abaisse au-dessous de 84°8 (chap. I, p. 16).

90 g. 3 p. 100 (point L). La courbe de densités fait apparaître le bihydrate, mais le palier qui lui correspond est toujours moins long à 50° qu'à 90°. Ce fait ne surprend pas puisque la concentration en acide sulfurique nécessaire à la formation du dihydrate augmente notablement quand on passe de 90° à 50°. A 50° le bihydrate qui est toujours labile ne peut exister qu'en présence d'une solution saturée renfermant au moins 29 g. d'acide sulfurique et 22 g. 2 o/o de sulfate de nickel.

Quelques courbes de densité présentent entre le palier correspondant au tétrahydrate et celui correspondant au dihydrate une irrégularité. Elle paraît imputable à la formation du trihydrate dont la durée d'existence à 50° est donc encore plus courte que celle du dihydrate.

Equilibres à 0°.

Ils diffèrent des équilibres rencontrés à 50° par l'intervention de l'heptahydrate comme nouvelle phase solide stable (branche MN, fig. 16) $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ perd une mol./g. d'eau dès que la solution aqueuse qu'on lui ajoute contient 35 g. 6 p. 100 d'acide sulfurique. La solution figurée par le point N est en équilibre avec l'heptahydrate et l'hexahydrate. Comme à 50°, l'hexahydrate se rencontre sous forme stable (branche NK) et sous forme labile (KE). Ici encore la solubilité de l'hexahydrate passe par un minimum quand la concentration de l'acide sulfurique s'élève. La branche de solubilité NE présente une courbure très accentuée.

Le domaine du monohydrate est notablement plus petit à 0° qu'à 50°. La branche de solubilité (KB) du monohydrate est raccourcie. La solution K, en équilibre avec l'hexahydrate et le monohydrate, renferme 48,6 p. 100 d'acide sulfurique. Il est possible à 0°, comme aux températures supérieu-

res, de tracer une branche de solubilité (DF) se rapportant au tétrahydrate, encore forme labile.

Les difficultés s'accroissent à 0°. Le temps nécessaire à l'établissement des équilibres devient considérable. Les équilibres faisant intervenir le tétrahydrate, par exemple, qui

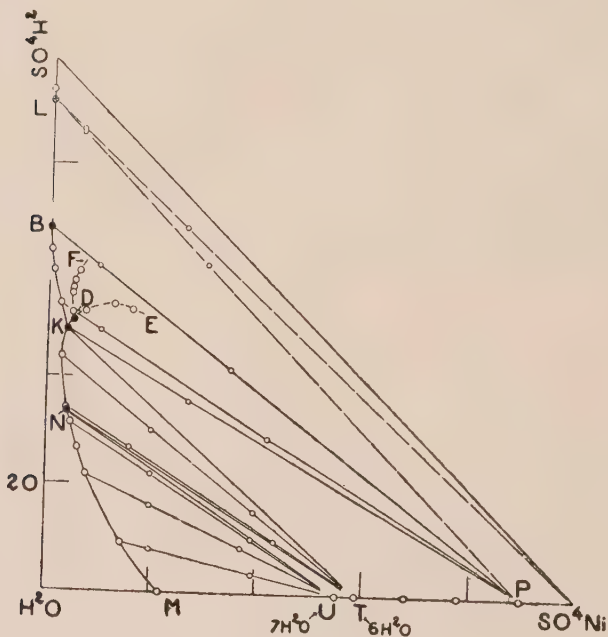


Fig. 16.

sont si facilement accessibles aux températures de 50° à 90°, nécessitent une durée d'agitation de cinq semaines au moins, si l'on évite la formation de germes. Il en résulte que les solutions évoluent avec une extrême lenteur. Deux prélèvements distants d'une semaine, relatifs au même ensemble, donnent souvent une variation de densité inférieure à 1 p. 1000. Il y avait donc risque de prendre des équilibres apparents pour des équilibres réels. La courbe (fig. 17) traduit à titre

d'exemple la variation de densité d'une solution provenant du mélange de 40 g. d'eau, 50 g. d'acide sulfurique et 10 g. de sulfate de nickel. L'expérience qui n'est pas exceptionnelle a été prolongée pendant 60 jours ; elle a été suspendue accidentellement avant que l'équilibre stable ne fût atteint. On voit que la densité n'a pas encore atteint, après 60 jours, le palier qui correspondrait à l'équilibre avec le monohydrate. Cette courbe traduit l'existence des hydrates à 6,4 et 2 mol./g. d'eau.

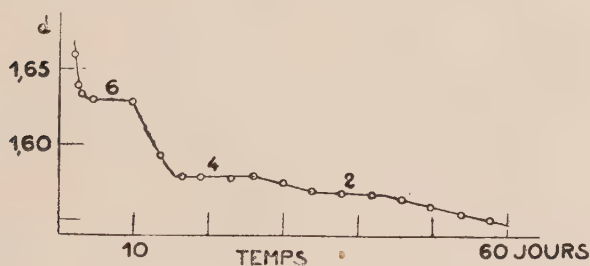


Fig. 17.

Equilibres à 25°. — Le diagramme de solubilité à 25° (non représenté) est analogue à celui de 0° (1). Les mêmes phases solides se rencontrent, mais la branche relative à l'heptahydrate est beaucoup plus courte que celle de l'hexahydrate alors que c'est l'inverse à 0°.

Remarques.

1° A chaque température la solubilité de l'hexahydrate diminue d'abord par addition d'acide sulfurique, puis se relève. Elle passe donc par un minimum. La concentration en sulfate de nickel qui lui correspond s'abaisse rapidement

(1) L'heptahydrate ne se rencontre plus dès que la température dépasse 30°7 (voir chap. premier, p. 8).

en même temps que la température. A 0° elle est de 1 g. 8 p. 100 seulement; mais la concentration en acide sulfurique augmente, quand la température s'abaisse.

Par suite, l'addition d'acide sulfurique à la solution saturée à 0° de sulfate de nickel entraîne une précipitation importante d'hexahydrate. D'autre part, il est possible d'observer une précipitation saline, suivie de redissolution, par addition d'eau à une solution saturée de l'hexahydrate, mais

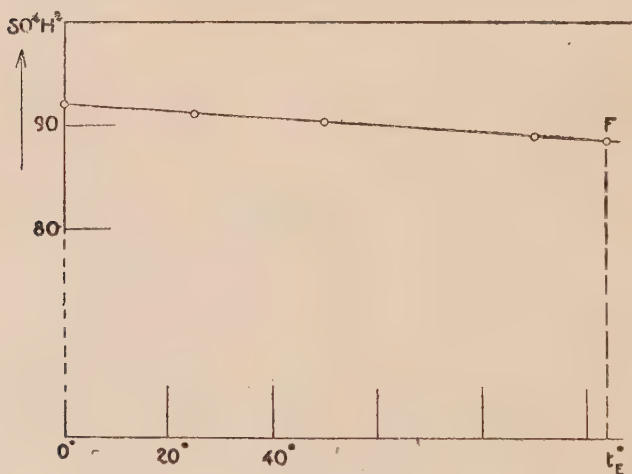


Fig. 18.

il faut pratiquement que ce dernier soit en équilibre labile. Un phénomène analogue : précipitation suivie de redissolution, se produit par addition d'acide sulfurique, en partant d'une solution en équilibre stable avec l'hexahydrate.

2° A chaque température, il existe une concentration limite en acide sulfurique, au-dessus de laquelle le monohydrate passe à l'état de sel anhydre. Cette concentration limite varie peu avec la température, de 0° à 90° . Le sulfate anhydre ne peut pas intervenir dans le système binaire : $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4\text{Ni}$ aux températures accessibles sous la pression atmosphérique.

La figure 18 donne, en fonction de la température, la concentration en acide pour laquelle le monohydrate perd sa molécule d'eau. On voit qu'à 103°5, température d'ébullition de la solution saturée en monohydrate, il faut encore une grande quantité d'acide pour déshydrater le monohydrate. Celui-ci constitue donc, aux températures élevées, la phase solide stable dans le système $H^2O - SO^4Ni$.

Préparation des hydrates du sulfate de nickel.

Il résulte de l'étude des équilibres entre le sulfate de nickel, l'acide sulfurique et l'eau, qu'en partant de l'hydrate usuel $SO^4Ni, 7H^2O$ et d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, il est possible d'aboutir au monohydrate. La déshydratation se fait par étapes et conduit successivement aux hydrates à 6, 5, 4, 3, 2 mol./g. d'eau qui en sont les intermédiaires. Ces hydrates ne peuvent pas toujours être caractérisés, soit qu'on ne se trouve pas dans les conditions de température et de concentration nécessaires à leur formation, soit en raison de la rapidité des transformations. Les conditions nécessaires pour isoler les hydrates intermédiaires se déduisent des diagrammes d'équilibre et de nos observations :

1° A toute température, le monohydrate est toujours atteint pour une concentration en acide sulfurique supérieure à un minimum qui s'abaisse à mesure que la température s'élève.

Ce minimum, qui correspond à la solution en équilibre avec l'hexahydrate et le monohydrate est 0 à partir de 84°8. Au-dessus de cette température, ces deux solides ne peuvent plus coexister. Dès lors, l'heptahydrate passe à l'état de monohydrate, quelle que soit la concentration de la solution sulfurique mise en œuvre.

D'une manière analogue, la concentration minimum de l'acide sulfurique qui permet de rencontrer le dihydrate, comme terme intermédiaire, s'abaisse jusqu'à l'eau pure

au-dessus de 90°3. La température correspondante est de 96°4 pour le trihydrate, 97°2 pour le tétrahydrate et 98°0 pour le pentahydrate.

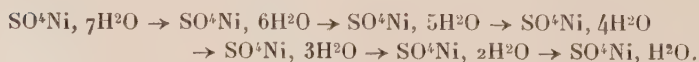
Cependant, le phénomène de déshydratation de l'heptahydrate étant, à une température donnée, d'autant plus rapide que la solution est prise plus concentrée en acide sulfurique, les hydrates intermédiaires ne peuvent être saisis que dans un domaine de concentration en acide sulfurique relativement restreint. Ce domaine dépend de la température et varie d'un hydrate intermédiaire à un autre.

A 90° par exemple, il décroît quand on passe du dihydrate ou trihydrate au tétrahydrate et au pentahydrate, pour lequel il devient très petit.

2° Pour une concentration donnée en acide sulfurique, le passage de l'heptahydrate au monohydrate est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

3° Le monohydrate apparaît d'autant plus vite que la solution est prise plus riche en acide sulfurique. La concentration en acide sulfurique a un effet notablement plus grand que l'élévation de température.

On saisira donc plus facilement les hydrates intermédiaires en opérant à température élevée, ce qui permet d'utiliser de faibles concentrations en acide sulfurique et par suite de ralentir les transformations. Ainsi, à 90°, les diagrammes de solubilité et de densité permettent d'établir les transformations successives :



Cette température convient donc à la préparation de tous les hydrates du sulfate de nickel. Il est cependant encore possible d'opérer à basse température, 0° par exemple, parce que le ralentissement des transformations, par suite de l'abaissement de la température, n'est pas compensé par la grande concentration en acide. Mais les hydrates préparés à

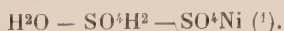
cette température retiennent de l'acide sulfurique, dont il est difficile de les débarrasser.

Le tétrahydrate est de tous les hydrates labiles le plus facile à obtenir. Il a été isolé à toutes les températures considérées, cependant il est préférable de le préparer à la température ordinaire : 20° ou 25°.

Par contre, à cette température, le dihydrate et le trihydrate sont pratiquement inaccessibles. On les trouve à 0° à condition de prolonger l'agitation pendant un temps impraticable (8 semaines). On les isole facilement en l'absence d'acide sulfurique à une température supérieure de quelques degrés à leur température de transition en hexahydrate, soit 93° pour le dihydrate, 98° pour le trihydrate. Le pentahydrate est mis en évidence à 90° par la courbe traduisant la variation des densités des solutions en fonction du temps, mais il est possible de l'isoler plus facilement à 100°. A toute température, le monohydrate peut donner le sel anhydre en présence d'une solution d'acide sulfurique dans l'eau, de concentration suffisante.

Travaux antérieurs. — La déshydratation progressive du sulfate de nickel à 7 mol./g. d'eau, réalisée par voie humide, permet donc de caractériser les sulfates à 5, 4, 3, 2 et 1 mol./g. d'eau. A notre connaissance, les essais effectués par divers auteurs pour caractériser la formation d'hydrates autres que les sels usuels par voie sèche, n'ont pas donné de résultats aussi complets (voir chap. premier, p. 20).

Antérieurement à notre travail, aucun travail méthodique ne semble avoir été fait sur le système :



(¹) Pendant l'impression de ce travail, A. ADDLESTONE (*J. Phys. Chem.*, 42 (1938), p. 436) a publié un court mémoire dans lequel il trace deux isothermes, (25° et 0°) et signale l'accord entre ses résultats et les nôtres.

Les difficultés considérables rencontrées au cours de nos expériences nous permettent de suspecter les données de Babajewa et de Daniluschkina (43) ainsi que celles de Montemartini et Losana (44). Les premières ne paraissent pas correspondre à des équilibres, la durée d'agitation étant notoirement insuffisante ; de plus l'analyse des phases solides est faite par voie directe. Les hydrates mis en cause, le pentahydrate et le dihydrate, doivent être en réalité à 4 et à 1 mol./g. d'eau. Montemartini et Losana se sont limités à quelques mesures isolées. Un seul hydrate autre que les corps usuels à 7 et 6 mol./g. d'eau, le dihydrate, intervient et une seule expérience lui correspond.

De plus l'acide sulfurique a été employé pour préparer certains hydrates du sulfate de nickel. En 1903, de Bruyn (45) dit : « J'ai obtenu le tétrahydrate une seule fois, en faisant cristalliser une solution de sulfate de nickel dans l'acide sulfurique de poids spécifique 1,4. Je n'ai pas réussi à l'obtenir une seconde fois. Sa formation dépend de circonstances très définies (concentration et température), qu'il faudrait étudier méthodiquement ». Le dihydrate s'obtient en employant « un grand excès d'acide sulfurique » (*Traité de Chimie minérale de Pascal*) (46). L'addition d'acide sulfurique à une solution d'heptahydrate permet à Lescœur (47) de mettre en évidence le monohydrate.

NOMBRES EXPÉRIMENTAUX

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	
<i>Isotherme de 90°</i>							
Phase stable							
	40,9	0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, H ² O
42	30,0	9,6	40	7	56,4	5,2	»
42	28,5	11,5	—	—	—	7,2	»
42	25,0	15,1	34	13	58,8	—	»
35	19,0	23,9	25	22	54,8	12,0	»
35	17,0	27,4	25	24	52,6	14,2	»
35	11,8	35,1	23	30	—	—	»
35	7,0	43,1	20	36	46,3	22,6	»
35	0,8	57	15	48	—	—	»
—	0	61	—	—	—	—	»
35	0	76,6	10	68	39,2	42,6	»
17	0	85,2	10	76	18,1	68,0	»
17	0	88,8	10	79	15,6	72,4	SO ⁴ Ni, H ² O et SO ⁴ Ni
17	0	89,6	10	81	22,8	69,2	SO ⁴ Ni
Phases labiles							
2	42,2	0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O
5	39,0	3,6	42	2,5	50,6	1,5	»
1	37,4	6,6	43	5	—	—	»
7 H	37,0	9,9	42	7	—	—	»
4 H	37,2	10,6	40	10	—	—	»
4 H	37,3	11,3	40	10	—	—	»
3 H	37,6	12,9	40	11,5	—	—	»
2 H	37,0	8,8	40	8	51,5	4,8	SO ⁴ Ni, 6H ² O — SO ⁴ Ni, 4H ² O
36 H	36,4	9,8	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 4H ² O
32 H	35,4	10,8	—	—	49,6	6,3	»
32 H	34,7	12,1	—	—	52,8	5,6	»

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	
<i>Isotherme de 90° (suite)</i>							
Phases labiles							
6	37,5	6,6	40	6	46,1	4,9	SO ⁴ Ni, 6H ² O — SO ⁴ Ni, 3H ² O
5	36,0	9,4	—	—	49,7	6,1	SO ⁴ Ni, 3H ² O
4	35,4	10,4	40	8	54,4	5,2	»
3	35,0	11,2	—	—	46,3	8,0	»
2	33,0	14,8	40	12,5	52,4	8,1	»
	42,0	0,6	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O et SO ⁴ Ni, 2H ² O
11	36,2	6,2	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 2H ² O
7	34,6	9,0	40	8	54,5	5,2	»
6	33,6	11,4	—	—	51,9	7,0	»
14 H	30,2	20,1	38	17	54,8	10,3	»
<i>Isotherme de 50°</i>							
Phase stable							
2	34,6	0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O
2	29,0	7,1	34	6	41,5	4,2	»
3	26,0	12,3	40	7	49,4	3,7	»
4	22,2	21,7	35	14	48,6	6,0	»
4	21,6	25,0	30	19	43,2	9,2	»
85	21,4	26,1	30	22	39,2	16,9	SO ⁴ Ni, 6H ² O et SO ⁴ Ni, H ² O
55	19,4	28,0	—	—	48,5	16,5	SO ⁴ Ni, H ² O
56	14,6	32,9	—	—	35,6	22,0	»
40	11,8	36,0	27	29	54,0	16,4	»
49	5,4	44,2	30	31	34,6	29,0	»
72	1,6	51,8	—	—	56,0	19,7	»
19	0,4	55,6	—	—	46,3	26,8	»
	0	61,5	—	—	—	—	»
18	0	65,6	10	58	45,6	32,4	»
17	0	87,7	7	80	10,1	77,7	»
17	0	90	7	83	19,2	71,2	»
15	0	90,3	5	86	19,9	72,0	SO ⁴ Ni, H ² O et SO ⁴ Ni
9	0	92,6	4,7	88	15,7	78,2	SO ⁴ Ni
9	0	94,3	—	—	14,4	80,7	»

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	
<i>Isotherme de 50° (suite)</i>							
Phases labiles							
2	21,6	27,7	24	26	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O
2	23,7	31,1	28	27	—	—	»
17 H	23,2	30,5	28	26,5	—	—	»
17 H	25,1	32,2	30	27	—	—	»
	21,8	28,7	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O et SO ⁴ Ni, 4H ² O
4	19,8	31,9	—	—	50,2	12,4	SO ⁴ Ni, 4H ² O
4	19,5	32,5	26	27	52,7	10,2	»
4	19,0	33,5	—	—	—	—	»
2	18,3	35,2	—	—	48,3	14,2	»
2	17,2	42,0	30	36	—	—	»
15	5,0	50,0	30	34	—	—	SO ⁴ Ni, 2H ² O
15	0	61,3	15	50	45,4	27,8	»
15	0	69,3	10	60,5	39,4	35,4	»
<i>Isotherme de 25°</i>							
Phase stable							
2	29,2	0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 7H ² O
13	27,2	2,4	30	2	52,2	0,4	»
9	24,9	5,1	30	4	51,0	1,0	»
7	24,2	6,1	30	5	43,6	2,5	»
4	24,0	6,6	31	5	41,9	2,8	»
	23,4	7,4	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 7H ² O — SO ⁴ Ni, 6H ² O
3	23,4	7,4	30	6	49,5	2,1	SO ⁴ Ni, 6H ² O
4	22,8	8,0	28	7	46,9	2,7	»
4	22,0	9,4	27	8	54,2	1,6	»
9	19,8	12,6	24	11	55,2	1,2	»
13	17,1	16,8	24	14	55,0	1,9	»
10	14,2	21,1	21	18	55,7	2,5	»
4	13,7	22,9	19	20	43,3	7,1	»
6	13,4	23,7	19	20	52,6	3,2	»
6	8,1	35,3	18	29	53,2	4,2	»
5	8,8	37,6	19	30	52,5	4,9	»
5	9,0	40,6	16	36	44,7	11,7	»
13	9,4	41,9	14	38	51,0	6,9	»

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SONi ⁴	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	
<i>Isotherme de 25° (suite)</i>							
Phase stable							
	9,6	42,0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 6H ² O — SO ⁴ Ni, H ² O SO ⁴ Ni, H ² O
18	7,0	45,3	16	40,5	39,4	27,4	»
12	4,0	50,4	20	41	39,7	29,8	»
16	2,1	54,6	—	—	—	—	»
9	1,0	59,1	20	46	43,6	30,4	»
13	0,3	61,0	10	54	50,8	26,4	»
	0	66,0	—	—	—	—	»
7	0	70,0	10	62	53,8	28,0	»
13	0	73,0	10	65	37,6	42,4	»
10	0	79,2	10	70	31,4	51,1	»
10	0	89,0	5	84	30,0	59,2	»
	0	91,0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, H ² O et SO ⁴ Ni SO ⁴ Ni
10	0	91,2	6	86	26,6	67,1	»
7	0	94,8	5	90	19,2	76,7	»
Phases labiles							
10	9,8	42,8	16	37	44,2	13,8	SO ⁴ Ni, 6H ² O
2	10,8	43,5	16	39	43,3	14,4	»
7	11,6	43,4	16	40	36,3	21,2	»
2	12,5	43,7	20	37	—	—	»
3	14,0	43,8	20	38	46,9	11,6	»
2	16,9	42,7	30	29	—	—	»
4 H	20,1	41,1	30	30	—	—	»
	10,5	43,2					SO ⁴ Ni, 6H ² O — SO ⁴ Ni, 4H ² O SO ⁴ Ni, 4H ² O
4	9,2	46,7	20	38	48,8	15,6	»
3	9,0	47,3	—	—	—	—	»
4	8,6	50,0	16	44	—	—	»
3	8,4	50,8	—	—	29,6	32,9	»
<i>Isotherme de 0°</i>							
Phase stable							
2	21,8	0	—	—	—	—	SO ⁴ Ni, 7H ² O
2	14,5	9,1	20	8	39,4	3,4	»
2	7,6	22,0	20	16	37,2	8,4	»

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Ni	SO ⁴ H ²	
Isotherme de 0° (suite)							
Phase stable							
2	6,1	26,8	—	—	(**)		SO ⁴ Ni, 7H ² O
2	4,6	31,3	20	22	39,3	10,0	»
2	4,1	33,2	20	23	—	—	»
5	4,0	33,6	—	—	(**)		SO ⁴ Ni, 7H ² O et 6H ² O
2	3,7	34,4	16	27	43,6	9,6	SO ⁴ Ni, 6H ² O
2	3,0	39,0	—	—	(**)		»
2	2,7	43,8	10	38	39,5	15,2	»
75	3,7	48,6			(**)		SO ⁴ Ni, 6H ² O — SO ⁴ Ni, H ² O
81	2,3	53,6	—	—	41,9	28,8	SO ⁴ Ni, H ² O
22 (***)	0,8	60,0	10	54	42,2	31,8	»
22 (***)	0	68,1	10	60	34,7	41,5	»
22	0	92,0	6	86	29,9	61,1	»
22	0	92,0	6	86,5	25,9	68,1	SO ⁴ Ni, H ² O
20	0	94,0	5	89	—	—	et SO ⁴ Ni SO ⁴ Ni
Phases labiles							
8	7,1	52,3	—	—	(**)		SO ⁴ Ni, 6H ² O
8	12,5	53,6	—	—	(**)		»
8	16,0	52,7	—	—	(**)		»
8	18,0	50,1	—	—	(**)		»
	5,0	50,0	—	—			SO ⁴ Ni, 6H ² O et 4H ² O
40	4,5	52,0	10	48	41,3	21,7	SO ⁴ Ni, 4H ² O
40	4,5	55,7	10	51	26,8	35,6	»
37	4,5	56,8	10	52	38,6	26,6	»
38	5,1	58,1	—	—	(**)		»
38	5,8	59,8			43,8	23,1	»
27	2,4	57,7	—	—	36,1	32,2	SO ⁴ Ni, 2H ² O
	2,8	56	—	—	46,0	24,7	»
(**) Observation de la phase solide au microscope. (***) D'abord agité pendant 15 jours à 25°.							

CHAPITRE III

COURBE DE SOLUBILITÉ DU SULFATE DE COBALT (II). HYDRATES.

On connaît deux hydrates usuels du sulfate de cobalt : l'heptahydrate et l'hexahydrate ; de plus le monohydrate a été signalé une fois en solution (48).

La courbe de solubilité relative à la glace et aux hydrates à 7 et 6 mol./g. d'eau se détermine facilement. Les équilibres correspondants sont atteints après quelques heures d'agitation.

Point cryohydratique. — La température relative à l'équilibre



est — 2°7 (analyse thermique et extrapolation à l'aide de la courbe de glace et de la courbe de solubilité de l'heptahydrate). La solution saturée correspondante renferme 18 g. 8 de sel anhydre p. 100. La courbe de glace a été déterminée par analyse thermique (température de congélation commençante de solutions connues). Koppel et Wetzel (49) ont indiqué — 3°0 comme température d'eutexie et Lehné (50) — 2°85.

Point de transition entre l'heptahydrate et l'hexahydrate. — L'extrapolation au moyen des deux courbes de solubilité donne d'une façon assez précise la température relative à l'équilibre :



On trouve : $43^{\circ}3$ et $32\text{ g. }9$ de sel anhydre p. 100.

On ne rencontre pas les mêmes difficultés que dans le cas du sulfate de nickel pour la détermination directe de cette température.

Le passage de l'hexahydrate à l'heptahydrate se manifeste ici par un phénomène thermique très net (fig. 19) si l'on opère convenablement (en présence d'un très grand excès de sel). On trouve un bon palier à $43^{\circ}3$. Cette température a de

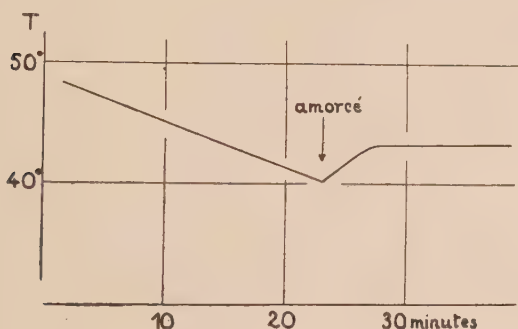


Fig. 19.

plus été vérifiée par des observations au microscope polarisant.

Koppel et Wetzel (49), avant nous, ont indiqué $40^{\circ}7$ en procédant par analyse thermique et dilatométrie. D'après la courbe des tensions de vapeur le point serait à $45^{\circ}1$ (Carpentier et Jette) (51).

Hydrates labiles du sulfate de cobalt. — Aux températures élevées, des phénomènes nouveaux interviennent. La densité et, par suite la solubilité de la solution, évoluent pendant des durées de quelques semaines vers 100° et de quelques mois aux environs de 65° . Il ne se produit pas d'hydrolyse appréciable puisque après 33 jours d'agitation

à 100° la solution saturée de sulfate de cobalt renferme 1 ion SO_4^{4-} pour 1 ion Co^{++} (1).

On a fait des prélèvements de solution toutes les 24 heures,

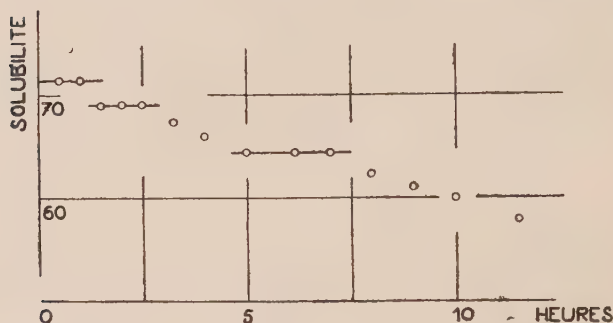


Fig. 20.

comme dans le cas du sulfate de nickel. Aucun palier de solubilité n'est mis en évidence. On constate cependant à l'œil nu un changement de coloration de la phase solide,

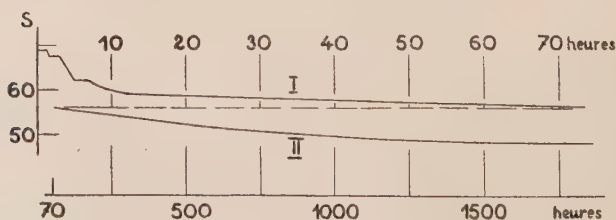


Fig. 21.

très net, mais très rapide. Primitivement brun foncé, le corps de fond devient brun-mauve, rose sombre et finalement rose clair. On a refait la même expérience à 85° et au lieu d'espacer les prélèvements de 24 heures, on a laissé une

(1) Denham (52) a également étudié l'hydrolyse du sulfate de cobalt. Il résulte de ses travaux que le phénomène est négligeable dans le cas qui nous préoccupe.

deux heures seulement entre deux prélèvements successifs. Le diagramme (fig. 20) montre alors trois paliers de solubilité nets en 7 heures d'agitation. A partir de ce moment la solubilité et la densité diminuent très lentement, mais d'une manière continue. Si les prélèvements de solution sont trop

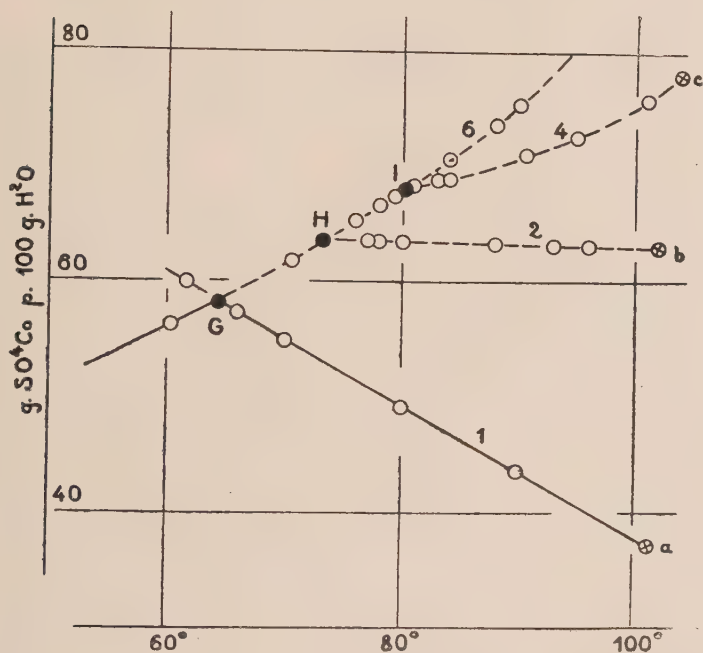


Fig. 22.

rapprochés, on conclut à tort à un nouveau palier. Celui-ci n'est effectivement atteint qu'après 60 jours. Le diagramme (fig. 21) traduit l'ensemble du phénomène : la courbe I correspond au début de l'évolution de la solution et la courbe II, pour laquelle l'échelle des abscisses est 25 fois plus petite, fait apparaître le dernier palier. Dans les 2 figures précédentes, on a porté en ordonnée la solubilité en grammes pour 100 g. d'eau.

Cette expérience a été reproduite à différentes températures. L'ensemble des résultats permet de construire le diagramme de solubilité (fig. 22) qui fait apparaître quatre courbes. La phase solide relative à la plus grande solubilité est toujours l'hexahydrate, comme l'analyse le montre :

Température	mol./g. H ² O p. 1 mol./g. SO ⁴ Co	Phase solide
74°	6,03	SO ⁴ Co, 6H ² O
85	6,02	
99	6,11	
	moyenne : 6,05	

Au-dessus de 64°2 (point G, fig. 22) l'hexahydrate est labile. Trois branches de solubilité se greffent sur celle de l'hexahydrate.

La courbe de solubilité Ic est relative au tétrahydrate. L'analyse de la phase solide correspondante a donné en effet :

Température	mol./g. H ² O p. 1 mol./g. SO ⁴ Co	Phase solide
80°8	4,06	SO ⁴ Co, 4H ² O
90	4,04	
95	4,20	
103,5	4,10	
	moyenne : 4,11	

La branche de solubilité du tétrahydrate rencontre celle de l'hexahydrate au point 1. La température relative à l'équilibre :



est 80°4. Elle est manifestée par analyse thermique (fig. 23). Le tétrahydrate est toujours labile.

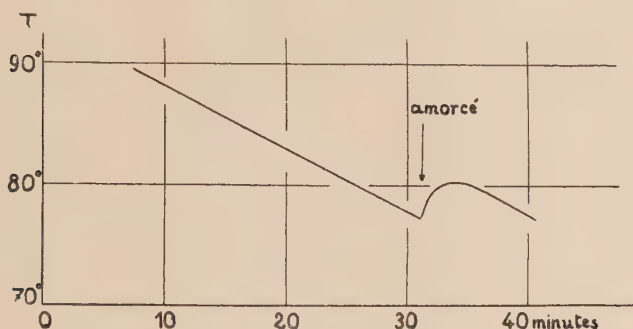


Fig. 23.

La courbe Hb se rapporte au dihydrate. On a trouvé en effet :

Température	mol./g. H ² O p. 1 mol./g. SO ⁴ Co	Phase solide
80°	1,90	SO ⁴ Co. 2H ² O
83,5	2,20	
88	2,18	
100	2,09	
102	2,06	
102,3 E)	2,03	
	moyenne : 2,09 H ² O	

La solubilité du dihydrate est pratiquement indépendante de la température. L'extrapolation qui détermine le point de rencontre des deux courbes est donc précise. Les caractéristiques du point H représentant l'équilibre :



sont : 72°9 pour la température et 38°8 p. 100 pour la solubilité. On n'a pas pu mettre en évidence, par analyse thermique, le passage réversible du dihydrate à l'hexahydrate, par suite de la grande lenteur de la transformation. Il est possible de dépasser la température de transition de 30° environ sans voir apparaître le passage du dihydrate en hexahydrate ou réciproquement. Cependant l'analyse thermique indique le

passage du dihydrate à l'hexahydrate si elle porte sur un mélange des deux hydrates.

Les équilibres métastables faisant intervenir l'hexahydrate, le tétrahydrate et le dihydrate sont peu tenaces. Vers les températures élevées, il est de plus en plus difficile d'atteindre la saturation avant un commencement de transformation du solide en hydrate inférieur. La durée d'existence du tétrahydrate comme phase solide unique est particulièrement courte : quelques heures seulement. Il est possible, cependant, de déterminer avec une précision satisfaisante sa solubilité, car la saturation est atteinte très rapidement.

Hydrates stables

La courbe Ga se rapporte au monohydrate. L'analyse du solide correspondant a donné :

Température	mol / g. H ² O p. 1 mol. / g. SO ⁴ Co	Phase solide
78°	1,19	SO ⁴ Co, H ² O
85	1,21	
90	1,03	
95	1,07	
	moyenne : 1,12	

La température de transition entre l'hexahydrate et le monohydrate est 64°2. L'interpolation qui permet de l'obtenir est très précise, en raison du grand angle que font entre elles les courbes de solubilité. Le monohydrate peut subsister facilement comme phase solide et se conserver plus ou moins longtemps, malgré une vive agitation, bien au-dessous de la température de transition (point G) jusqu'à 20° et même 0°. Un commencement de transformation en hexahydrate ou en heptahydrate se produit, mais elle se fait avec une lenteur extrême. Aucun effet thermique n'est appré-

ciable. La solubilité du monohydrate diminue quand la température augmente. Quelle que soit la durée d'agitation, la solution en équilibre avec le monohydrate ne subit aucune variation. SO^4Co , H^2O constitue donc la phase solide stable au-dessus de $64^\circ 2$. On montrera au chapitre suivant (ch. IV) que le sel anhydre ne peut se rencontrer comme phase solide qu'à une température notablement plus élevée que celles considérées.

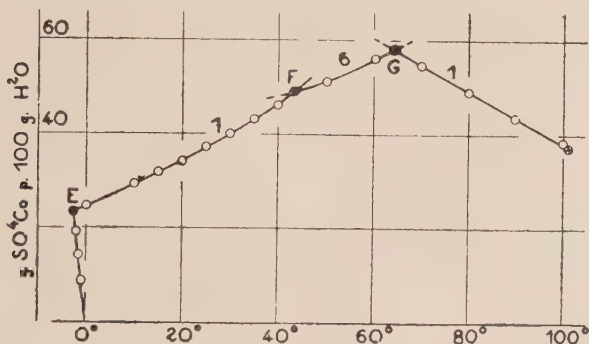
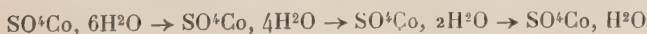


Fig. 24.

Le diagramme de solubilité du sulfate de cobalt, réduit aux équilibres stables, comporte quatre branches (fig. 24) : OE (glace), EF (heptahydrate), FG (hexahydrate) et Ga (monohydrate) (fig. 22).

Températures d'ébullition.

L'existence des différentes phases solides, labiles et stables, est encore mise en évidence par l'étude de l'ébullition. Sous la pression normale, la température d'ébullition d'une solution saturée initialement de l'hexahydrate ne se maintient pas constante, mais diminue de $104^\circ 5$ à $101^\circ 2$. Cette variation se fait avec passage par deux paliers intermédiaires (fig. 25). Elle correspond à la suite des transformations du solide :



Les températures relatives à l'ébullition de la solution saturée respectivement en hexahydrate, tétrahydrate, dihydrate et monohydrate sont : $104^{\circ}5$ — $103^{\circ}5$ — $102^{\circ}3$ — $101^{\circ}2$.

La détermination de ces températures a été faite avec beaucoup de soin.

On a fait deux séries d'expériences, les unes à pression

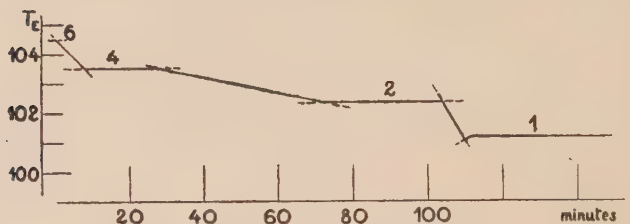


Fig. 25.

constante, et à surchauffe variable, les autres à pression variable et surchauffe nulle. Pour une pression donnée, on adopte comme température d'ébullition, celle qui correspond à une surchauffe nulle. La figure 26 montre, à titre d'exemple, comment on a déterminé la température d'ébullition de

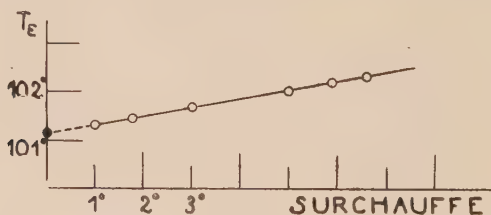


Fig. 26.

la solution saturée de monohydrate. Contrairement à ce qui se passe dans le cas du sulfate de nickel, il est possible d'observer tous les paliers d'ébullition à l'aide d'une seule expérience (fig. 25). On opère avec plusieurs surchauffes. Une extrapolation donne la température d'ébullition qui correspond à une surchauffe nulle. Les expériences précédentes sont répétées sous différentes pressions, ce qui conduit à un

réseau de quatre courbes, pratiquement rectilignes, dans l'intervalle des pressions considérées. Tous les points se rapportent à une surchauffe nulle (fig. 27).

Nous concluons donc que le sulfate de cobalt se présente sous cinq états d'hydratation différents, résultat qui sera confirmé au chapitre suivant par analyses indirectes. Le monohydrate est la seule phase solide stable au-dessus de $64^{\circ}2$. L'heptahydrate chauffé en présence de sa solution subit une déshydratation progressive par voie humide : au-dessus

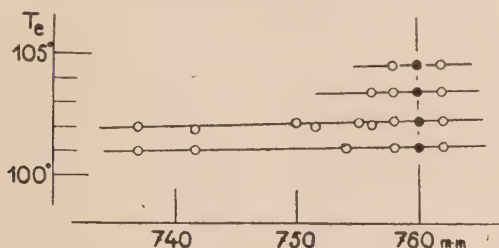


Fig. 27.

de $80^{\circ}4$, il donne naissance à quatre hydrates inférieurs. La déshydratation s'est toujours arrêtée au monohydrate ; le sel anhydre n'a jamais été rencontré.

Remarque. — Les phénomènes rencontrés rappellent ceux qui se manifestent dans le système $\text{SO}_4\text{Ni} - \text{H}_2\text{O}$, mais là les équilibres labiles sont plus nombreux et remarquablement tenaces. A 100° le monohydrate du sulfate de nickel apparaît après cinq semaines d'agitation, celui de cobalt après quelques heures déjà. Par suite, il est possible que certains hydrates du sulfate de cobalt, en particulier un penta et un trihydrate — plus difficiles à obtenir que les autres comme dans le cas de sulfate de nickel — échappent à cette méthode en raison de la rapidité des transformations.

La durée d'existence des différents hydrates labiles dépend des conditions expérimentales, en particulier de la température. Mais la préparation du sel dont on part — donc celle

de l'heptahydrate — joue un rôle prépondérant. A 80° par exemple, en partant de trois échantillons de l'heptahydrate d'origine différente, la durée du palier de solubilité dû à l'hexahydrate a été de 71 heures, 8 heures et 1 heure. La durée d'existence du tétrahydrate et du dihydrate varie dans les mêmes proportions. Pour reproduire nos expériences, il est indispensable d'éliminer les germes d'hydrates inférieurs pouvant s'être formés au cours de la préparation. On y arrive en agitant l'heptahydrate en présence de sa solution pendant un temps suffisant à basse température, 0° par exemple.

Travaux antérieurs. — Plusieurs auteurs ont étudié la solubilité du sulfate de cobalt, mais à notre connaissance, aucun d'eux ne fait intervenir le tétrahydrate, ni le dihydrate; un seul donne une courbe pour le monohydrate (48). Dès 1860, Tobler (53) indique les valeurs de la solubilité du sulfate de cobalt de 3° à 70° sans s'occuper des phases solides. Ses nombres sont voisins des nôtres jusqu'à 10° et s'en écartent de plus en plus quand la température augmente. Ainsi, à 70° , Tobler indique une solubilité de 65 g. 7 p. 100 d'eau. Nous avons trouvé 61 g. 3 Koppel et Wetzel (49) ont déterminé la courbe à partir de la température cryohydratique jusqu'à 40° ; de plus, ils indiquent une température de transition entre l'heptahydrate et l'hexahydrate : $40^{\circ}7$.

Benrath (48) a complété leur courbe jusqu'à 100° . Les nombres de Koppel et Wetzel (49) sont assez différents des nôtres. A 40° , l'écart est de 6 p. 100. Les trois valeurs de Benrath qui se rapportent à l'hexahydrate s'accordent d'une façon satisfaisante avec les nôtres; par contre la courbe relative au monohydrate est très décalée, par suite de l'agitation très insuffisante des solutions, pensons-nous. Il en résulte que Benrath obtient par extrapolation 71° au lieu de $64^{\circ}2$ comme température de transition entre l'hexahydrate et le monohydrate et une solubilité de 62 g. 3 au lieu de 58 g. 1 pour 100 g. d'eau.

Signalons seulement les mesures anciennes de Mul-

der (1864) (54), von Hauer (1866) (55), et les mesures à des températures isolées de Caven et Johnston (56) de Corney, Krant et Kalmus (57).

Déshydratation du sulfate de cobalt à 7 mol./g. d'eau.

— Différents auteurs ont rencontré des hydrates du sulfate de cobalt en déshydratant l'heptahydrate par voie sèche. Hackspill et Kieffer (58), opérant comme pour l'heptahydrate du sulfate de nickel, mettent en évidence la perte de 5 mol./g. d'eau à 85° et caractérisent par suite la formation du dihydrate. Playfair, Torpe et Watts (60) aboutissent, par dessiccation en présence d'acide sulfurique, au pentahydrate avec l'« acide ordinaire », au tétrahydrate avec l'« acide fumant ». Larsen et Glenn (61) confirment ces résultats. Hofmann et Wanjukow (62) s'arrêtent au tétrahydrate par déshydratation à l'air sec ou humide à température ordinaire, et au monohydrate à partir de 58°. Rakusin et Brodski (63) ont repris ces expériences à température ordinaire ; dans les mêmes conditions, l'heptahydrate ne perd qu'une mol./g. d'eau. Au dessiccateur, par contre, ces auteurs arrivent au dihydrate dès la température ordinaire, au monohydrate en élevant la température. Krafft (64) constate la perte de 6 mol./g. d'eau à température ordinaire, en déshydratant SO^4Co , $7\text{H}^2\text{O}$ au-dessus de l'acide sulfurique et dans le vide. Le départ de la dernière molécule d'eau se fait au delà de 280°. D'après Moles et Crespi (65) le sulfate de cobalt à 7 mol/g. d'eau en perd six à partir de 160°, et la dernière au delà de 220°. Torpe et Watts (60) aboutissent au monohydrate en chauffant SO^4Co , $7\text{H}^2\text{O}$ à 100° jusqu'à constance de poids. Les conclusions diffèrent autant que les méthodes employées. Elles sont incohérentes et peuvent paraître assez discutables. Tous les hydrates à nombre entier de molécules-gramme d'eau, intermédiaires entre l'heptahydrate et le monohydrate, ont été signalés.

Notre travail met en évidence des phénomènes de déshy-

dratation saline en solution aqueuse. En partant de l'heptahydrate on rencontre successivement les hydrates : SO^4Co , $6\text{H}^2\text{O}$ — SO^4Co , $4\text{H}^2\text{O}$ — SO^4Co , $2\text{H}^2\text{O}$ — SO^4Co , H^2O .

A notre connaissance, aucun procédé de déshydratation par voie sèche ne donne des résultats aussi complets. Il en résulte, comme dans le cas du sulfate de nickel, une méthode de déshydratation qui semble devoir être plus féconde que celle par voie sèche, en particulier pour la recherche d'hydrates fragiles.

NOMBRES EXPÉRIMENTAUX

Température	Durée d'agitation	Solubilité g. p. 100 g H^2O	g. p. 100 g. solution	Phases solides
<i>Système H^2O — SO^4Co</i>				
— 2° 7		23,5	18,8	SO^4Co , $7\text{H}^2\text{O}$ et glace
— 2,1		19,3	16,2	glace
— 1,4		14,4	12,6	—
— 0,9		9,9	9,0	»
0	2	24,7	19,8	SO^4Co , $7\text{H}^2\text{O}$
10	2	29,4	22,7	»
15	2	31,9	24,2	»
20	4	34,3	25,6	»
25	4	37,3	27,2	»
30	1	40,2	28,7	»
35	2	43,4	30,3	»
40	1	46,0	31,5	»
43,3	4	49,0	32,9	SO^4Co , $7\text{H}^2\text{O}$ et SO^4Co , $6\text{H}^2\text{O}$
50	2	51,1	33,8	SO^4Co , $6\text{H}^2\text{O}$
60,2	3	56,0	35,9	»
64,2	2	58,0	36,7	» (*)
65	3	58,8	37,0	» (*)
70,4	1	61,8	38,2	» (*)
75,8	2	65,4	39,5	» (*)
78	1	66,7	40,0	» (*)
80	15 H	67,8	40,4	» (*)
83,8	10 H	70,6	41,4	» (*)
87,8	5 H	73,4	42,3	» (*)
90	3 H	75,4	43,0	» (*)
95	1 H	80,4	44,6	» (*)
80,4	15 H	68,1	40,5	SO^4Co , $6\text{H}^2\text{O}$ — SO^4Co , $4\text{H}^2\text{O}$
83	11 H	69,0	40,8	SO^4Co , $4\text{H}^2\text{O}$ (*)
84	10 H	69,0	40,8	» (*)

Tempé- rature	Durée d'agita- tion	Solubilité g. p. 100 g. H ² O	g. p. 100 g.	Phases solides
<i>Système H²O — SO⁴Co (suite)</i>				
90,4	3 H	71,0	41,5	SO ⁴ Co, 4H ² O (*)
94,8	1 H	72,6	42,1	» (*)
101	1 H	76,0	43,2	» (*)
72,9		63,5	38,9	SO ⁴ Co, 6H ² O et SO ⁴ Co, 2H ² O
77	2	63,5	38,9	SO ⁴ Co, 2H ² O (*)
78	40 H	63,5	38,9	» (*)
80	20 H	63,4	38,8	» (*)
88	16 H	63,4	38,8	» (*)
93	8 H	63,3	38,7	» (*)
96	4 H	63,3	38,7	» (*)
61,3 (**)	21	60,0	37,5	SO ⁴ Co, H ² O (*)
64,2		58,0	36,7	SO ⁴ Co, 6H ² O et SO ⁴ Co, H ² O
66 (**)	21	57,3	36,4	SO ⁴ Co, H ² O
70 (**)	15	54,9	35,4	»
80 (***)	12	49,2	33,0	»
90 (***)	12	43,5	30,3	SO ⁴ Co, H ² O
100	23	38,5	27,8	»
101,2	ébull.	37,2	27,2	»

(*) Phase labile.

(**) Agité pendant 8 jours à 80° puis porté à la température de l'expérience.

(***) La solubilité a été préalablement abaissée par l'ébullition.

CHAPITRE IV

ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ DANS LE SYSTÈME : EAU — ACIDE SULFURIQUE — SULFATE DE COBALT.

Comme dans le cas du sulfate de nickel, le choix de l'acide sulfurique avait pour but d'étendre vers les basses températures le domaine d'existence des hydrates inférieurs du sulfate de cobalt, tout en permettant l'analyse indirecte des phases solides (Méthode des « ensembles » et des « restes »).

Isotherme de 70°.

Équilibres stables. — Le monohydrate est la seule phase stable. Il lui correspond une branche de solubilité AB (fig. 28). Les droites « solution — ensemble — reste » relatives aux points de la branche AB convergent au point P qui figure l'hydrate $\text{SO}^4\text{Co}, \text{H}^2\text{O}$. La solubilité du sulfate de cobalt diminue d'une manière continue par addition d'acide sulfurique. Elle devient nulle quand la solution aqueuse contient 55 g. p. 100 d'acide sulfurique (point B). La concentration en acide peut augmenter jusqu'à 80 g. p. 100 d'acide sulfurique (point L) sans provoquer de changement de la phase solide. Au delà de cette concentration, le monohydrate perd son eau ; le corps de fond est alors le sel anhydre.

Le sulfate usuel $\text{SO}^4\text{Co}, 7\text{H}^2\text{O}$ subit donc une déshydratation qui aboutit toujours au monohydrate ou au sel anhydre. Les équilibres s'établissent très lentement. Ils nécessitent des durées d'agitation qui vont de 30 à 5 jours quand la concen-

tration de la solution en acide sulfurique croît de 0 à 100 g. p. 100.

Équilibres labiles. — On se rend facilement compte par des changements de couleur que la déshydratation de l'heptahydrate est progressive. Il est possible de mettre en évidence les étapes intermédiaires du passage au monohydrate par des paliers de solubilité et de densité.

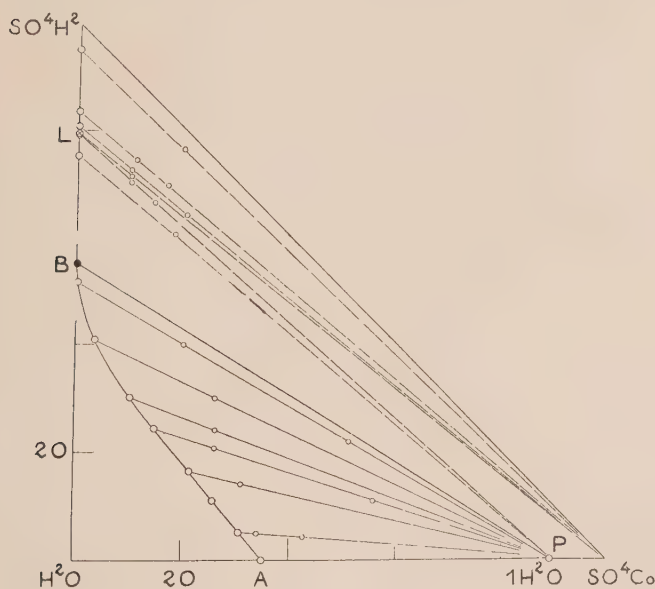


Fig. 28.

L'hexahydrate. — L'hexahydrate est la première phase labile que l'on rencontre. Sa courbe de solubilité (fig. 29) part du point C et peut être prolongée jusqu'en D par addition d'acide sulfurique à la solution. La solubilité de l'hexahydrate diminue de 38 g. à 31 g. p. 100 quand la concentration en acide augmente. Les droites « solution-ensemble-reste », relatives aux différents points de la courbe, convergent au point S qui représente le corps $\text{SO}_4\text{Co}, 6\text{H}_2\text{O}$.

Le tétrahydrate. — Pour que cet hydrate se forme à par-

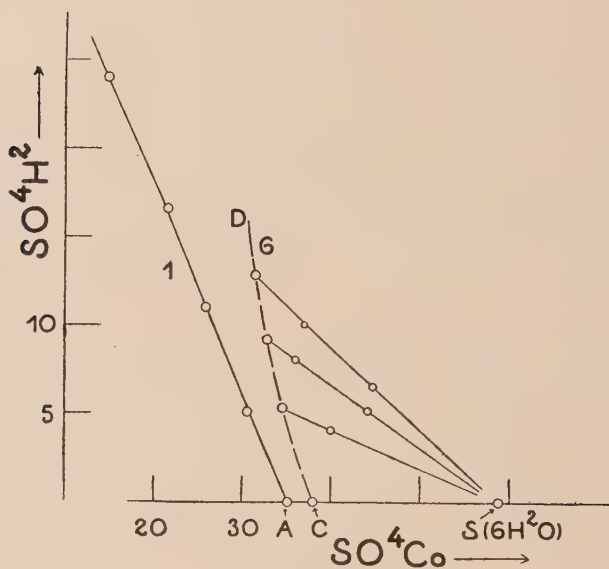


Fig. 29.

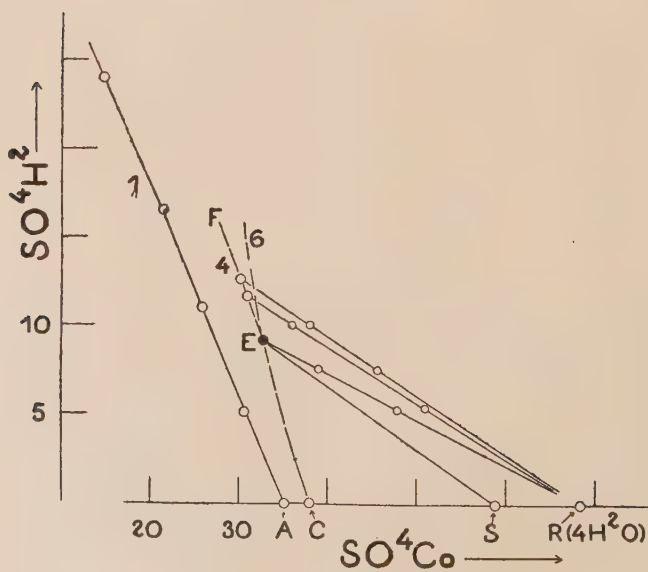


Fig. 30.

tir de l'heptahydrate, il est nécessaire d'utiliser une solution sulfurique renfermant au moins 22 g. SO^4H^2 et 78 g. H^2O p. 100. Cette concentration se détermine en prenant le point de rencontre de l'axe des ordonnées et de la droite qui joint le point E (fig. 30) limitant la courbe de solubilité EF du tétrahydrate, au point de l'axe des abscisses qui figure l'heptahydrate, d'où l'on part. La courbe EF se greffe sur celle de l'hexahydrate; la solubilité du tétrahydrate décroît quand la concentration de l'acide augmente. On reconnaît cet hydrate à sa couleur, rose violacée, caractéristique, beaucoup plus claire que celle de l'hexahydrate. Le fait que les droites « solution-ensemble-reste » vont passer par le point R prouve bien que le solide contient 4 mol./g. d'eau. Il est difficile de prolonger la courbe de solubilité du tétrahydrate au delà du point F, en raison de la précipitation prématurée d'un hydrate plus pauvre en eau.

Le dihydrate. — Sa courbe de solubilité GH (fig. 31)

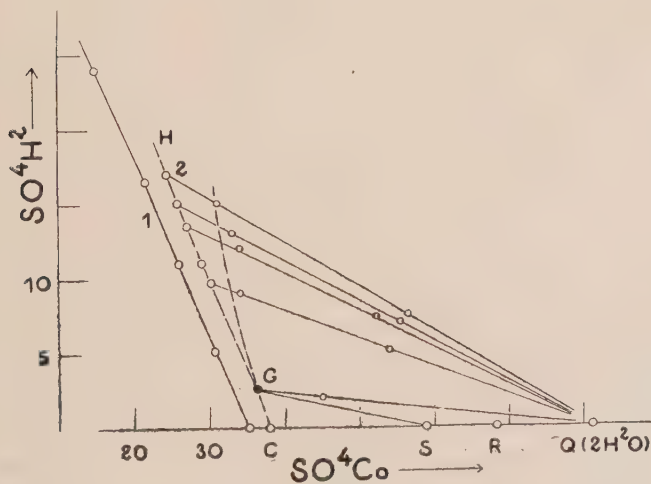
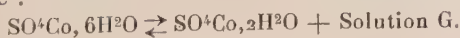


Fig. 31.

rencontre celle de l'hexahydrate au point G qui représente l'équilibre :



La solution correspondante renferme 2 g. 6 p. 100 d'acide. Elle surmonte après décantation deux couches solides qui se distinguent facilement à l'œil ; au fond l'hexahydrate brun, audessus un hydrate rose. L'analyse indirecte montre que la composition de la phase solide correspond au point Q qui représente le sel : $\text{SO}^4\text{Co}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Le diagramme (fig. 32) rassemble les branches de solubi-

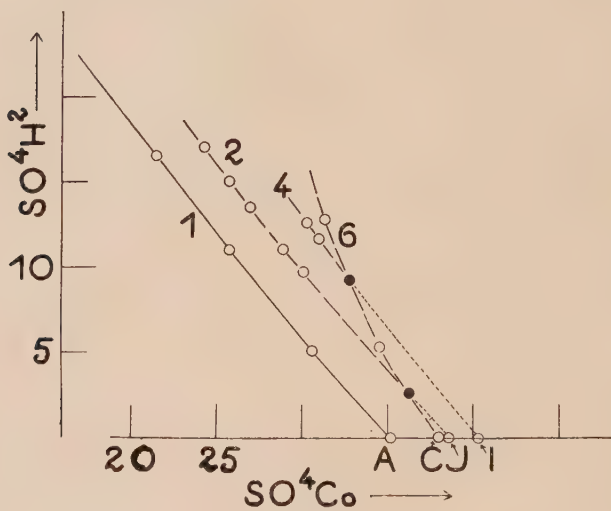


Fig. 32.

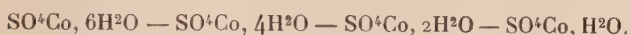
lité relatives aux quatre phases solides qui apparaissent successivement à 70°, en ajoutant une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration convenable au sel usuel : $\text{SO}^4\text{Co}, 7\text{H}^2\text{O}$. On aboutit au monohydrate.

Aucun hydrate intermédiaire n'a pu être saisi lorsque la solution ajoutée à l'heptahydrate contenait plus de 30 g. p. 100 d'acide. Pour des concentrations inférieures, l'hexahydrate se rencontre d'abord ; il peut coexister avec le tétrahydrate ou avec le dihydrate. En partant d'une solution aqueuse, renfermant de 0 à 7 g. 5 p. 100 d'acide, la formation de la phase

stable $\text{SO}^4\text{Co}, \text{H}^2\text{O}$ est précédée seulement de celle de l'hexahydrate. Par addition d'une solution de 7 g. 5 à 22 g. p. 100 d'acide, on observe le passage par les hydrates intermédiaires :



En ajoutant enfin à l'heptahydrate une solution contenant entre 22 g. et 30 g. p. 100 d'acide, il se forme successivement les corps :



Remarque. — Les courbes du tétrahydrate et du dihydrate, prolongées jusqu'à l'axe des abscisses (points I et J) permettent de retrouver par extrapolation, la valeur de la solubilité, à 70°, de ces hydrates en l'absence d'acide sulfurique. L'accord avec les nombres obtenus dans l'étude du système $\text{H}^2\text{O} - \text{SO}^4\text{Co}$ est très satisfaisant : tétrahydrate, analyse directe 40 g. 1, extrapolation 40 g. 2 ; dihydrate, analyse directe 38 g. 5, extrapolation 38 g. 7.

La durée d'existence des phases labiles diminue rapidement quand la concentration en acide sulfurique augmente. Ainsi, en l'absence d'acide, l'hexahydrate peut être agité plusieurs journées au contact de sa solution sans se transformer ; mais cette durée n'est plus que de trois heures si la solution aqueuse contient seulement 15 g. d'acide p. 100. Elle est de moins de 1 heure si cette concentration atteint 30 g. p. 100. Les mêmes phénomènes se présentent pour le dihydrate. Il est difficile d'isoler le tétrahydrate, dont la formation nécessite une concentration minimum en acide sulfurique de 22 g. p. 100. Sa durée d'existence n'est jamais que de quelques heures.

Courbes de densités. — Au lieu de suivre la variation de la solubilité en fonction du temps, on peut étudier celle de la densité. On peut, grâce à des prélèvements espacés d'une demi-heure ou d'une heure, montrer plus facilement la for-

mation des équilibres labiles de courte durée, comme le montre le diagramme (fig. 33). Les prélèvements de solution, en vue de la mesure de la densité, n'ont été faits qu'en présence de dépôt solide homogène. La courbe de densité a

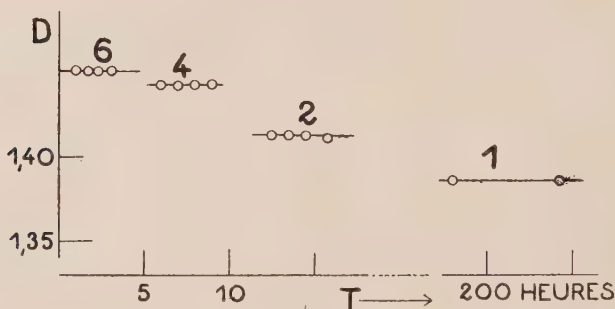


Fig. 33.

l'avantage de montrer l'évolution de la phase solide en fonction du temps et de permettre la comparaison des durées d'existence des différents hydrates.

Équilibres à 78°.

La durée d'existence du tétrahydrate à 70° est limitée à quelques heures seulement et dans un petit intervalle de concentration en acide. En se rapprochant de la température de transition entre l'hexahydrate et le tétrahydrate (80°4 en l'absence d'acide sulfurique, p. 52) il doit être possible d'obtenir SO^4Co , $4\text{H}_2\text{O}$ pour de faibles concentrations en acide. Nous avons fait des mesures à 78° (fig. 34). De fait, la durée d'existence du tétrahydrate est notablement plus grande, mais on rencontre un autre inconvénient à cette température : la solubilité dans l'eau de l'hexahydrate et celle du tétrahydrate sont très voisines. Le passage de l'hexahydrate au tétrahydrate s'accompagne alors d'une

faible variation de la solubilité, difficile à saisir, mais le changement d'aspect du solide est très net. Après décantation, le solide paraît tout d'abord homogène, brun foncé; ensuite il est hétérogène; une couche de cristaux mauves

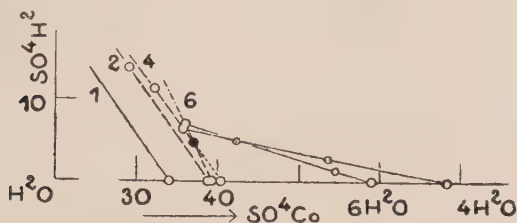


Fig. 34.

surmonte la couche de cristaux bruns; puis, il est de nouveau homogène, mauve. On l'extrait à ce moment. La droite: « Solution-ensemble-reste » passe bien par le point représentant le tétrahydrate.

Isotherme de 25°.

Phases stables. — L'isotherme de 25° (fig. 35) a trois branches, qui correspondent aux hydrates à 7,6 et 1 mol./g. d'eau. L'heptahydrate (branche AN) qui se rencontre comme phase solide stable dans le système: $H_2O - SO_4Co$ au-dessous de 43,4, forme le corps de fond pour de faibles concentrations en acide sulfurique de la solution aqueuse initiale, de 0 à 31 g. p. 100. Pour les concentrations comprises entre 31 et 40 g. p. 100, l'hexahydrate (branche NK) est la phase solide stable. Quand la proportion d'acide augmente encore, la déshydratation aboutit au monohydrate (branche KB); de A jusqu'en B, la solubilité diminue toujours. Celle du monohydrate est nulle quand la concentration en acide sulfurique atteint 55 g. p. 100 (point B).

Les solutions sulfuriques dont la composition est comprise

entre 55 g. et 89 g. 6 SO^4H^2 p. 100 (45 g. et 10 g. 4 H^2O) n'ont aucune action sur le monohydrate. Si la solution renferme plus de 89 g. 6 p. 100 (point L) le monohydrate perd son eau

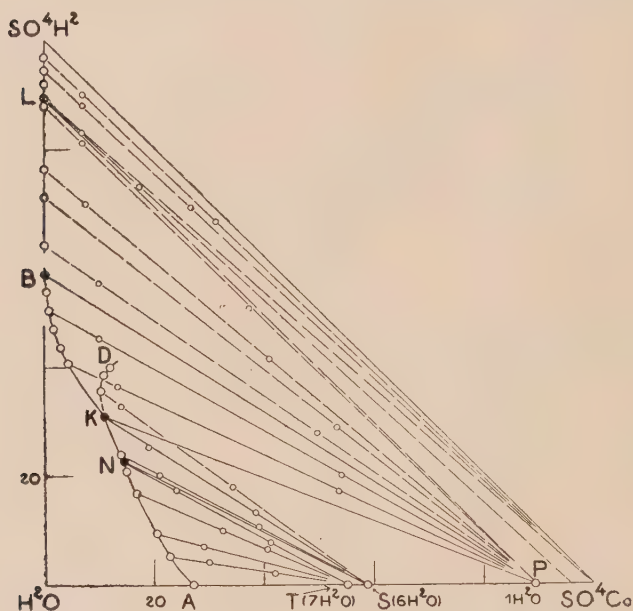


Fig. 35.

en donnant le sulfate anhydre comme le montrent les analyses indirectes.

Phases métastables. — Seul l'hexahydrate a été rencontré à l'état métastable (courbe KD). La solubilité passe par un minimum, 10 g. 3 SO^4Co , 36 g. SO^4H^2 p. 100.

Isotherme à 40°.

Les phases solides stables sont les mêmes à 40° et à 25°. Les solutions correspondant aux points N et K (fig. 35) sont notablement plus pauvres en acide sulfurique.

Les changements successifs de couleur des cristaux, particulièrement faciles à observer si on arrête l'agitation et si on laisse le solide se déposer, manifestent nettement la transformation de l'hexahydrate en tétrahydrate, dihydrate, puis en monohydrate. Ces transformations sont, à cette température, très rapides, même pour des concentrations aussi faibles que possible en acide sulfurique. Il devient difficile de tracer un diagramme de densités montrant, comme précédemment, les différents paliers successifs. Ceux-ci sont remplacés par des cassures très nettes dans la courbe qui traduit les variations de la densité en fonction du temps.

Equilibres à 0°.

La branche de solubilité relative au monohydrate vient se greffer sur celle de l'heptahydrate (fig. 36). L'hexahy-

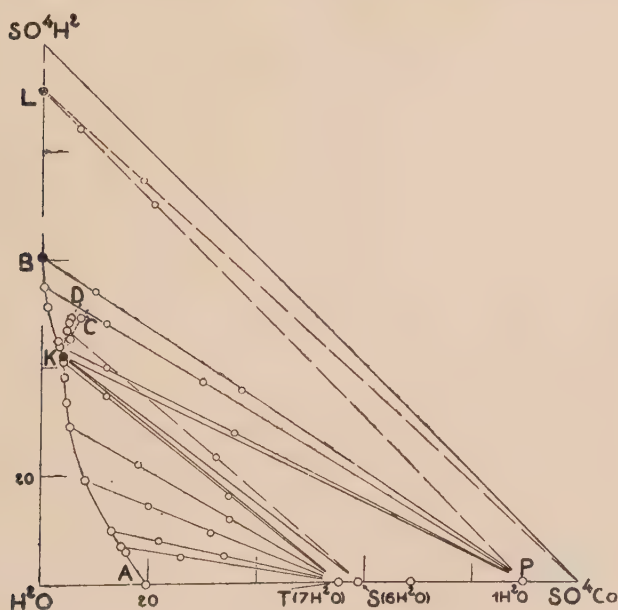


Fig. 36.

drate existe seulement sous forme labile (branche KD). Les intermédiaires de la déshydratation de l'heptahydrate en monohydrate donnent encore des paliers de solubilité ou de densité. Dans le diagramme (fig. 37), on porte en ordonnée la concentration en g. p. 100 du sulfate de cobalt dans la solution saturée, et en abscisse le temps; on voit

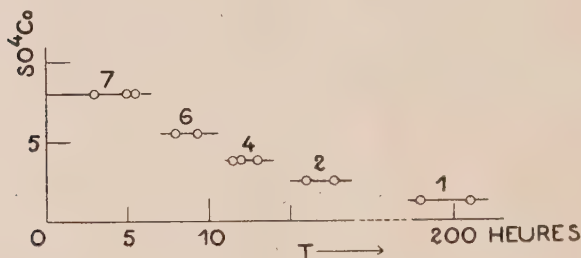
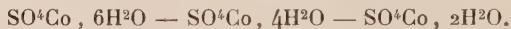


Fig. 37.

que le passage de l'heptahydrate au monohydrate est précédé de la formation successive des hydrates intermédiaires :



Les cinq paliers de solubilité sont très nets. A 0° , la déshydratation de l'heptahydrate en monohydrate est moins rapide qu'à 25° ou à 40° , mais la préparation des hydrates métastables n'est pas beaucoup facilitée à cette température, car l'intervalle de concentration en acide utilisable est très limité (solutions initiales renfermant de 47 g. à 53 g. d'acide p. 100).

Remarques. — 1° La solubilité de l'hexahydrate du sulfate de cobalt, comme celle du sulfate de nickel, passe par un minimum, très accusé vers les basses températures, à 0° ou 25° par exemple, moins net à partir de 40° . Dans l'intervalle des concentrations correspondantes, il est donc possible d'observer des phénomènes de précipitation de sel par addition d'eau ou d'acide sulfurique à certaines solutions, ana-

logues à ceux déjà signalés dans le cas du sulfate de nickel.

2° Il existe, de même que dans le cas du sulfate de nickel, à chaque température, une concentration limite en acide sulfurique au-dessus de laquelle le monohydrate perd sa molécule d'eau (point L dans les figures 28, 35 et 36).

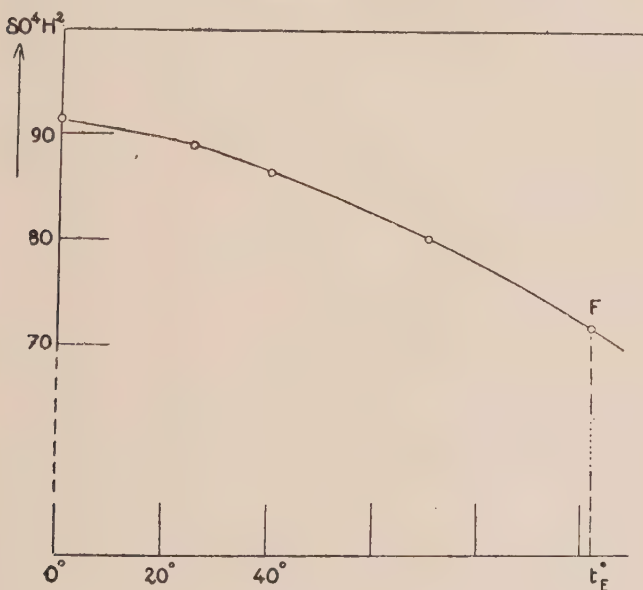


Fig. 38.

Cette concentration diminue quand la température augmente. Elle passe de 91 g. 4 à 80 g. SO_4H_2 p. 100 quand la température monte de 0° à 70° . A $101^\circ 2$, température normale d'ébullition de la solution saturée du monohydrate, la concentration minimum en acide sulfurique de la solution (point F) (fig. 38) qui permet la formation du sel anhydre est encore de 71 g. p. 100. Par suite, le sel anhydre ne peut pas intervenir dans le système $\text{SO}_4\text{Co} - \text{H}_2\text{O}$ sous la pression atmosphérique, et, comme nous l'avons admis, (chap. III, p. 55), le monohydrate est bien la forme stable.

Préparation des hydrates.

Les conditions les plus favorables pour isoler les hydrates entre l'hexahydrate et le monohydrate du sulfate de cobalt se déduisent des diagrammes d'équilibres et de nos observations :

1° La concentration en acide sulfurique ne peut pas être inférieure à la concentration de la solution en équilibre avec les deux hydrates SO_4Co , $6\text{H}_2\text{O}$ et SO_4Co , $1\text{H}_2\text{O}$, qui diminue à mesure que la température augmente.

2° Pour une concentration donnée d'acide sulfurique, le passage de l'heptahydrate au monohydrate est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. D'autre part, à la même température, le monohydrate apparaît d'autant plus vite que la solution initiale est prise plus riche en acide sulfurique.

3° L'augmentation de la concentration en acide sulfurique ayant un effet notablement plus grand sur la déshydratation que l'élévation de température, on saisira plus facilement les hydrates intermédiaires en opérant à température élevée, ce qui permet d'utiliser de faibles concentrations en acide et, par suite, de ralentir les transformations.

Vers les basses températures, à 0° par exemple, il est également possible d'obtenir les hydrates du sulfate de cobalt à 4 et à 2 mol./g. d'eau. Ici encore, les transformations sont relativement lentes parce que l'effet produit par la grande concentration en acide est compensé par le ralentissement de la déshydratation à basse température. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont souillés par de l'acide sulfurique dont il est difficile de les débarrasser.

On réalise donc les meilleures conditions de préparation des hydrates du sulfate de cobalt à l'état pur en opérant en l'absence d'acide sulfurique, à une température supérieure de quelques degrés à la température de transition entre

l'hexahydrate et l'hydrate qu'on veut préparer, soit 82° pour avoir SO^4Co , $4\text{H}^2\text{O}$, 75° pour avoir SO^4Co , $2\text{H}^2\text{O}$. Monohydrate et sulfate anhydre s'obtiennent facilement dès la température ordinaire, à condition toutefois que l'acide sulfurique qu'ils retiennent ne gêne pas.

L'addition d'acide sulfurique permet d'accélérer la déshydratation du sulfate de cobalt à 7 mol./g. d'eau par voie humide et de caractériser nettement les hydrates inférieurs à 4,2 et 1 mol./g. d'eau.

Travaux antérieurs. — Antérieurement à notre travail, Montemartini et Losana (44) ont étudié, à 12°5, la solubilité du sulfate de cobalt dans les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Les critiques formulées précédemment (chap. II, p. 42) sont encore valables. Parmi les hydrates inférieurs, l'auteur ne signale que le dihydrate auquel une seule expérience correspond. Une étude récente de Kliotchko, Gourvitch, Ogandjanoff (66) comprenant quatre isothermes, est plus suspecte encore : l'agitation est limitée à quatre heures ; la détermination des solides se fait par méthode directe. Les auteurs essorent et « sèchent » les cristaux entre des feuilles de papier filtre. Ils dosent l'acide sulfurique libre et obtiennent la teneur en eau par perte de poids lors de la calcination. Cette méthode est vraiment simpliste. Aussi les conclusions des auteurs, faisant intervenir le tétrahydrate et un trihydrate comme phases solides stables, sont-elles éloignées de la réalité. Nous pensons qu'il s'agit tout au plus de mélanges de l'hexahydrate et du monohydrate, et du monohydrate humide.

De plus, l'acide sulfurique entre dans la recette que donnent plusieurs auteurs pour préparer certains hydrates de sulfate de cobalt. Ainsi Vortmann (67) obtenait le tétrahydrate par addition d'acide sulfurique concentré à une solution saturée de sulfate de cobalt, à température ordinaire. Il aboutirait au monohydrate en chauffant. Etard (68) parle de la formation du monohydrate par précipitation à froid d'une

solution saturée au moyen d'acide sulfurique. Larsen et Glenn (61), par contre, ajoutent la solution saturée de sulfate de cobalt à l'acide sulfurique concentré pour obtenir le monohydrate. Ajoutons enfin que, d'après Rostovski (69), les hydrates à 7,6 et 1 mol./g. d'eau sont les seuls stables (mesures de tension de vapeur) Notre étude confirme cette conclusion.

NOMBRES EXPÉRIMENTAUX

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	
<i>Système SO⁴Co — SO⁴H² — H²O : Isotherme de 70°</i>							
Phases stables							
35	35,2	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, H ² O
26	30,6	5,1	34	5	42,6	4,3	»
22	25,8	11,0	37	9	—	—	»
22	21,5	16,6	31	14	—	—	»
16	14,8	24,0	26	21	56,0	11,0	»
19	10,3	30,5	26	24,5	—	—	»
26	3,7	41,3	27	30	—	—	»
23	0,2	52,0	20	40	51,0	22,0	»
	0	55	—	—	—	—	»
23	0	76,6	10	67	18,3	64,1	»
8	0	79,6	10	71	14,4	77,0	»
12	0	79,8	10	71,5			SO ⁴ Co, H ² O et SO ⁴ Co
23	0	81,3	11	73	20,5	64,5	SO ⁴ Co
8	0	83,6	11	76	16,8	69,5	»
6	0	96,1	—	—	19,7	77,1	»
phases labiles							
6 H	38,0	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O
4 H	34,5	5,3	40	4	—	—	»
3 H	32,8	9,2	36	8	44,1	5,2	»
2 H	31,4	12,8	37	10	44,8	6,5	»
12 H	32,8	9,2	39	7,5	47,8	5,3	SO ⁴ Co, 6H ² O — SO ⁴ Co, 4H ² O
6 H	31,0	11,7	36	10	51,0	5,4	SO ⁴ Co, 4H ² O
3 H	30,3	12,6	38	10	45,6	7,5	»

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	
Système SO ⁴ Co — SO ⁴ H ² — H ² O : Isotherme de 70° (suite)							
Phases labiles							
	36,3	2,6	45	2	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O — SO ⁴ Co, 2H ² O SO ⁴ Co, 2H ² O
5 H	30,1	9,7	34	9	54,0	5,1	»
5 H	28,9	11,0	—	—	—	—	»
5 H	27,0	13,5	34	12	52,2	7,4	»
4 H	25,8	15,0	33	13	55,4	7,0	»
2 H	24,3	17,0	31	15	56,4	7,9	»
Isotherme de 78°							
phase stable							
20	34,0	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, H ² O
	25,3	12,1	30	11	—	—	»
phases labiles							
17 H	39,3	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O
4 H	36,0	7,0	42	5	54,4	1,3	»
	40,4	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 4H ² O
15 H	37,0	4,7	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O — SO ⁴ Co, 4H ² O
	35,7	6,4	42	5	53,4	2,8	SO ⁴ Co, 4H ² O
6 H							SO ⁴ Co, 4H ² O
2 H	32,2	11,3	36	10	49,2	6,0	»
40 H	38,8	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 2H ² O
2	29,1	13,9	36	12	51,6	7,9	»
Isotherme de 40°							
phases stables							
2	31,5	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 7H ² O
3	29,6	2,4	34	2	—	—	» (**)
7	28,9	3,6	34	3	46,2	1,3	SO ⁴ Co, 7H ² O et SO ⁴ Co, 6H ²
4	26,7	7,0	30	6	48,6	2,1	»
3	24,5	10,8	30	9	—	—	» (')
3	21,8	15,6	32	11	40,9	7,6	»
3	19,1	21,6	—	—	—	—	» (**)

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	
Système SO ⁴ Co — SO ⁴ H ² — H ² O : Isotherme de 40° (suite)							
Phases stables							
36	18,9	22,1	28,5	17	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O et SO ⁴ Co, H ² O
51	16,7	23,9	28	20	38,4	16,9	SO ⁴ Co, H ² O
51	13,1	28,3	27	23	47,5	15,5	»
47	9,3	33,1	28	25	41,4	20,0	»
40	5,6	38,8	20	32	33,4	25,9	»
40	4,0	41,8	20	34	47,0	20,6	»
25	1,8	47,0	15	40	—	—	»
	0	56	—	—	—	—	»
15	0	85,8	6	80	13,0	73,5	»
8	0	86,3	10	77	—	—	SO ⁴ Co, H ² O et SO ⁴ Co
8	0	86,6	10	78	24,8	65,2	SO ⁴ Co
	0	96,1	—	—	21,3	75,7	SO ⁴ Co
phases labiles							
1	18,3	23,4	30	17	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O
1	17,7	26,1	26	21	39,6	12,3	»
4 H	17,4	27,2	24	23	40,7	12,3	»
2 H	17,4	31,6	25	26	40,6	14,4	»
4 H	17,6	25,9	—	—	45,3	12,2	SO ⁴ Co, 4H ² O
12 H	17,6	26,0	—	—	42,9	14,8	SO ⁴ Co, 2H ² O
12 H	17,8	25,3	—	—	36,5	17,4	»
Isotherme de 25°							
Phases stables							
2	27,1	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 7H ² O
6	22,8	5,2	30	4	42,0	1,9	»
4	20,4	9,4	29	7	—	—	» (*)
5	16,7	16,8	23	14	40,7	6,5	»
6	15,5	19,4	20	17	—	—	»
4	15,0	20,8	22	17,5	42,4	6,4	» (*)
7	14,6	22,5	24	17	41,3	7,6	»
	14,6	22,5	24	17,5	—	—	SO ⁴ Co, 7H ² O — SO ⁴ Co, 6H ² O

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Co	SO ⁴ H ²	
Système SO ⁴ Co — SO ⁴ H ² — H ² O : Isotherme de 25° (suite)							
Phases stables							
5	13,9	23,8	21	20	39,1	10,7	SO ⁴ Co, 6H ² O
4	11,3	30,2	19	25	38,6	13,3	»
	11,0	31,0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 6H ² O — SO ⁴ Co, 1H ² O SO ⁴ Co, 1H ² O
65	4,3	40,7	10	38	53,6	17,1	»
30	3,0	43,7	10	40	55,6	17,0	»
18	1,6	47,2	11	42	47,4	22,6	»
10	0,9	50,6	10	45,5	54,3	20,0	»
15	0,4	54,1	10	48	50,0	23,9	»
11	0	56,8	—	—	—	—	»
11	0	62,4	10	55	49,7	27,7	»
14	0	71,3	8	64,5	53,0	28,8	»
36	0	76,4	7,5	70	40,9	41,3	»
19	0	88,1	7	81	37,3	50,6	»
26	0	89,6	7	83	17,6	73,0	SO ⁴ Co, H ² O et SO ⁴ Co
4	0	94,4	7	88	26,8	69,1	SO ⁴ Co
16	0	97,0	7	90	31,4	66,4	»
phase labile							
17 H	10,3	35,5	14	32,5	34,0	17,8	SO ⁴ Co, 6H ² O métastable
11 H	10,8	38,4	13,5	36,5	35,3	19,3	»
2 H	11,9	39,8	18	34	—	—	» (*)
Isotherme de 0°							
phases stables							
4	19,8	0	—	—	—	—	SO ⁴ Co, 7H ² O
7	15,0	7,0	26	5	—	—	»
7	13,2	9,9	22	8	34,0	5,1	»
2	8,2	19,3	20	14,5	31,5	9,3	»
5	5,4	29	18	22	35	11,8	»
5	4,6	33,6	—	—	(**)	—	»
6	4,0	41,1	12	34,7	34,8	16,0	»
	4,0	42,0	—	(**)	—	—	SO ⁴ Co, 7H ² O — SO ⁴ Co, 6H ² O

CHAPITRE V

CRISTAUX MIXTES PAR VOIE AQUEUSE ENTRE LE SULFATE DE NICKEL ET LE SULFATE DE COBALT.

L'étude des cristaux mixtes hydratés est encore assez peu avancée. On s'est contenté jusqu'à présent de faire des mesures de solubilité et de déterminer les rapports de composition entre les solutions saturées et les cristaux mixtes correspondants. Une importante série d'études de ce genre a été faite, il y a une trentaine d'années, pour les mélanges isomorphes de deux sulfates de la série magnésienne. Les travaux de W. Stortenbecker (70-75) et Hollmann (76-80) complétant ceux de Retgers (81-86) sont connus de tous les initiés. Tout récemment, Benrath et ses collaborateurs (87-91) ont publié une série de Mémoires sur la même question. Ils ont bien travaillé à différentes températures, mais, plus encore que les auteurs précédents, ils laissent de côté toute préoccupation cristallographique, ce dont la question a grand besoin pour progresser. Nous avons fait une nouvelle étude comportant l'examen systématique des cristaux au microscope polarisant et la détermination par analyse directe précise des cristaux très soigneusement desséchés.

I

Expériences à 10°.

On rencontre deux séries de cristaux mixtes heptahydratés, les uns orthorhombiques comme l'hydrate $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

les autres monocliniques comme l'hydrate $\text{SO}^4\text{Co}, 7\text{H}^2\text{O}$. L'isotherme correspondante a deux branches (fig. 39). La représentation à l'aide d'un carré qui donne la composition de la solution mère en fonction de celle des cristaux, l'eau étant laissée de côté, correspond à la figure 40 (¹). Dans tout ce qui suit la composition de la solution est portée en abscisse

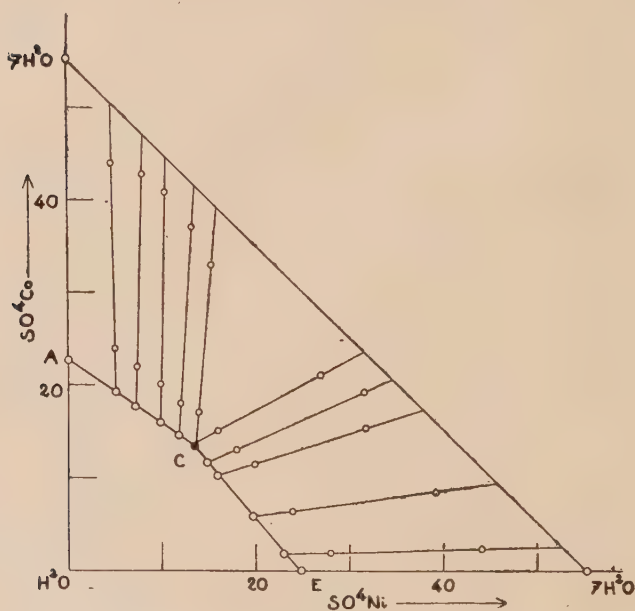


Fig. 39.

et celle des cristaux en ordonnée, et chacune d'elles est comptée en grammes pour 100 g. de sel. Les résultats ne diffèrent pas de la manière dont est réalisée l'expérience : on peut opérer, sans variation de température, par agitation de l'« ensemble » (cristaux et eau mis en œuvre), ou par élévation de température de manière à avoir une dissolution

(¹) Cette représentation a été imaginée par B. Roozeboom. *Z. phys. Chem.*, 8 (1891), p. 522.

complète suivie d'une précipitation brusque par refroidissement. On part toujours d'un mélange des deux heptahydrates finement pulvérisés :

$\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Co}, 7\text{H}^2\text{O}$ et d'eau.

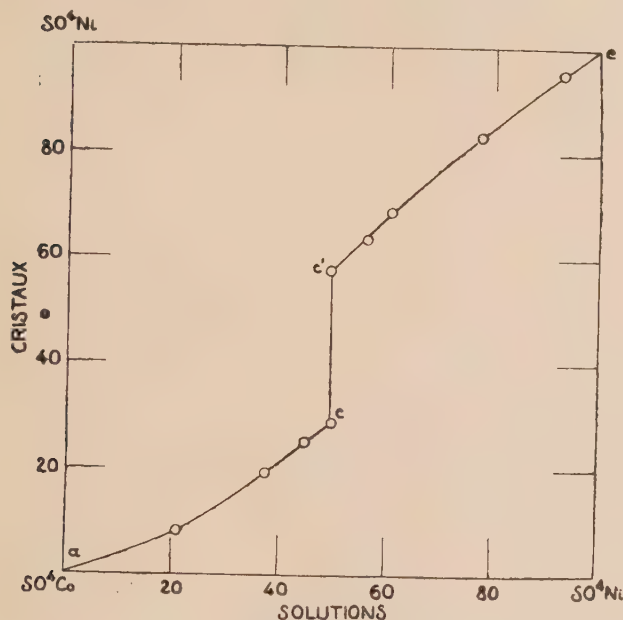


Fig. 40.

Seuls sont représentés les deux diagrammes pour la température de 10° . Les courbes sont analogues à 00° .

II

Equilibres à 20° .

Nous avons rencontré tout un intervalle de température pour lequel les résultats sont différents suivant que l'expérience est faite par échauffement préalable, suivi de refroidissement.

dissement à la température fixée, ou suivant que l'on opère sans aucune variation de température. Nous nous limitons à décrire en détail les phénomènes pour la température de 20° .

1° *Expériences non-isothermes.* — Le tube contenant l'« ensemble » est immergé dans de l'eau dont la température est élevée progressivement jusqu'à dissolution complète; l'« ensemble » est agité; puis le tube est refroidi aussi vite

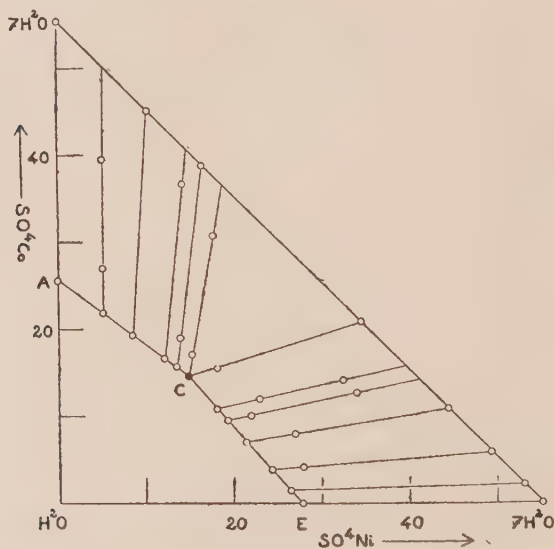


Fig. 41.

que possible à la température de l'expérience, ce qui entraîne une cristallisation très rapide.

En opérant ainsi, l'isotherme de solubilité (fig. 41) est analogue à la précédente, elle a deux branches AC et CE, qui se rapportent à deux séries de cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau, les uns, orthorhombiques comme le sulfate de nickel heptahydraté, les autres, monocliniques, comme le sulfate de cobalt à 7 mol./g. d'eau. Le diagramme « cristaux-solutions » est également à deux branches (fig. 42).

De nombreuses expériences ont été faites en variant considérablement la durée de l'agitation : de 2 heures à 30 jours. Le résultat est indépendant de la durée de l'agitation. La solution garde une composition rigoureusement invariable ; les cristaux restent identiques à eux-mêmes, en particulier

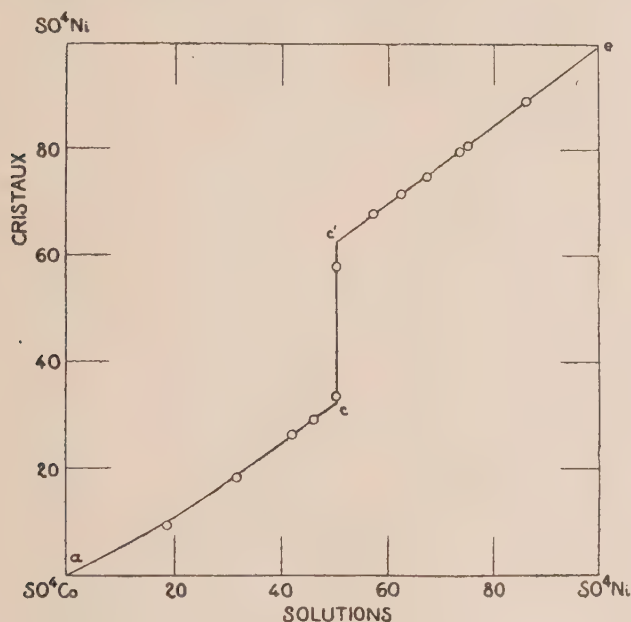


Fig. 42.

ils restent homogènes, transparents et conservent une grosseur pratiquement invariable.

2° *Expériences isothermes.* — L'« ensemble » des deux heptahydrates cristallisés et d'eau est agité à température constante.

L'analyse des solutions et celle des restes, faite lorsque l'équilibre semble être établi, pratiquement après 24 heures d'agitation, conduit aux diagrammes (fig. 43 et fig. 44) qui sont nettement différents des deux précédents. L'un et l'autre

s'expliqueraient par l'intervention de deux nouvelles séries de cristaux mixtes. On voit en effet que les droites « solution-ensemble-reste » (fig. 43) se groupent en quatre faisceaux et que le diagramme « cristaux-solutions » (fig. 44) fait apparaître quatre branches distinctes. Cependant l'analyse des cristaux soigneusement desséchés montre qu'il s'agit toujours d'heptahydrates.

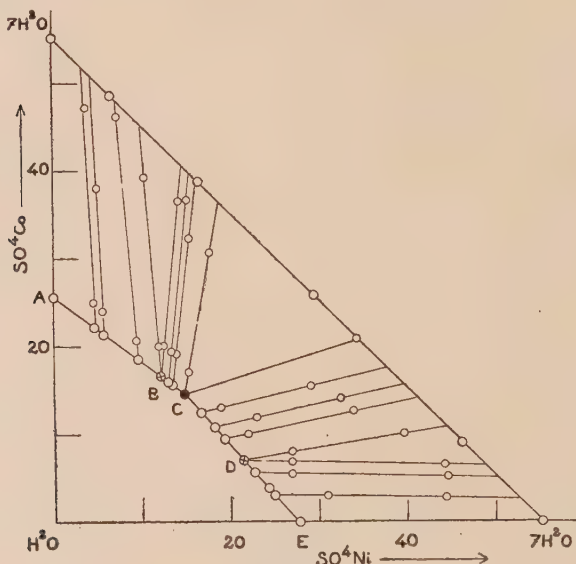


Fig. 43.

De plus une étude minutieuse des cristaux au microscope polarisant ne manifeste que deux types de cristaux, les uns orthorhombiques comme l'hydrate $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, les autres monocliniques comme l'hydrate $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾. Les premiers correspondent à toute la partie EC de l'isotherme, et par

(1) M. René WEIL, chef de travaux de minéralogie à la Faculté des Sciences de Strasbourg, a eu l'obligeance de nous prêter son concours pour l'examen optique des cristaux. Nous l'en remercions cordialement.

suite aux deux branches ed' et dc' du diagramme « cristaux-solutions ». De même les seconds correspondent à la partie AC de l'isotherme et par suite aux deux branches ab et $b'c$ de ce dernier diagramme. Enfin, d'une part l'isotherme de la figure 43 coïncide avec celle de la figure 41 ; de l'autre les branches $c'd$ et cb' (fig. 44) se placent respectivement sur les

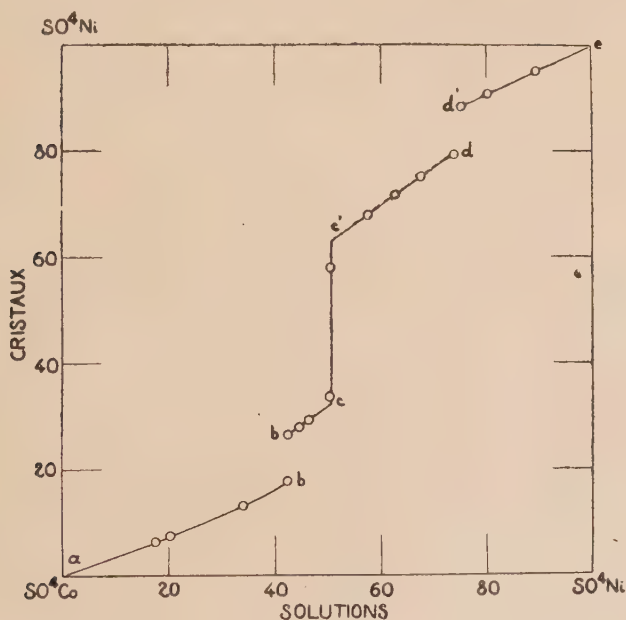


Fig. 44.

courbes $c'e$ et ca (fig. 42). Dans le diagramme 45, on a reporté en trait plein la courbe de la figure 42 et marqué les points de la figure 44. Lorsqu'on prolonge l'agitation, les diagrammes obtenus restent sensiblement identiques à eux-mêmes, si on se limite à une dizaine de jours, mais en réalité les solutions riches en sulfate de nickel ou riches en sulfate de cobalt ainsi que les cristaux qui leur correspondent évoluent très lentement. Le phénomène a pu être mis en évidence

à l'aide du diagramme « cristaux-solutions » : les points qui donnent initialement les courbes ed' et ab (fig. 45) se rapprochent des courbes ec' et ac .

Ces faits s'accordent pour exclure l'hypothèse de l'intervention de nouvelles séries de cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau, et conduisent à rechercher ailleurs l'explication des phéno-

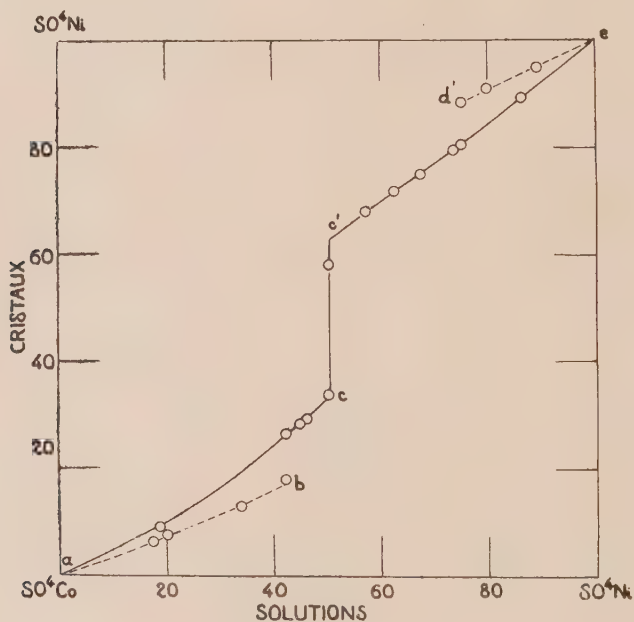


Fig. 45.

mènes observés. On y est amené par l'expérience suivante : deux ensembles, relativement pauvres en sulfate de cobalt, identiques, représentés par le point L (fig. 46) sont mis en œuvre à 20° ; pour le premier, solution et reste sont séparés après 24 heures d'agitation ; l'analyse conduit respectivement aux points S et s. Pour le second la durée de l'agitation est prolongée pendant 6 semaines ; on obtient alors la solution R et le reste r . Au cours de cette deuxième expérience,

des cristaux sont prélevés de temps à autre et examinés au microscope polarisant. Ils deviennent opaques, ne s'éteignent plus entre nicols croisés et s'accroissent. Il n'est pas rare de voir les cristaux s'allonger de 20 p. 100, dans la direction d'un axe binaire par exemple. On observe des phénomènes identiques en faisant des expériences analogues sur deux

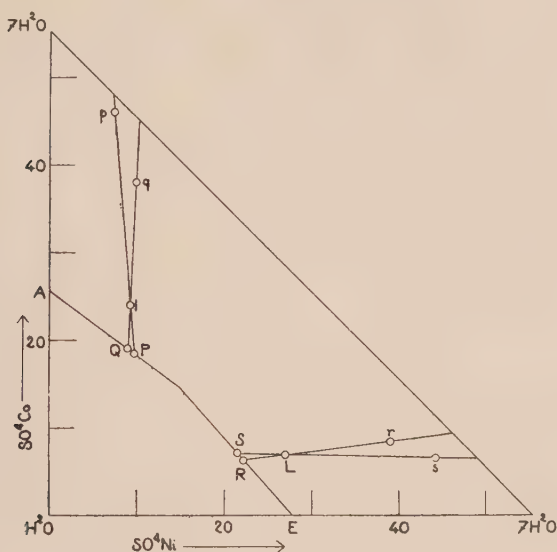


Fig. 46.

ensembles relativement pauvres en sulfate de nickel : point I, droites PIp et QIq (fig. 46). Les phénomènes précédents ne se rencontrent que pour les ensembles correspondant aux points des régions ED et AB de l'isotherme. De plus, pour les observer, il est nécessaire que l'expérience soit faite sans variation de température, de manière à ne pas dissoudre la totalité des cristaux. Par contre, ils apparaissent si la dissolution par élévation de température a été incomplète.

Ces expériences montrent que la composition globale des

cristaux se modifie, ainsi que la composition de la solution, si on prolonge l'agitation. Par suite, les cristaux homogènes primitifs se recouvrent de couches cristallines dont la composition varie graduellement. Les cristaux qui se développent ainsi deviennent donc hétérogènes, ce qui explique le fait qu'ils ne s'éteignent plus entre nicols croisés.

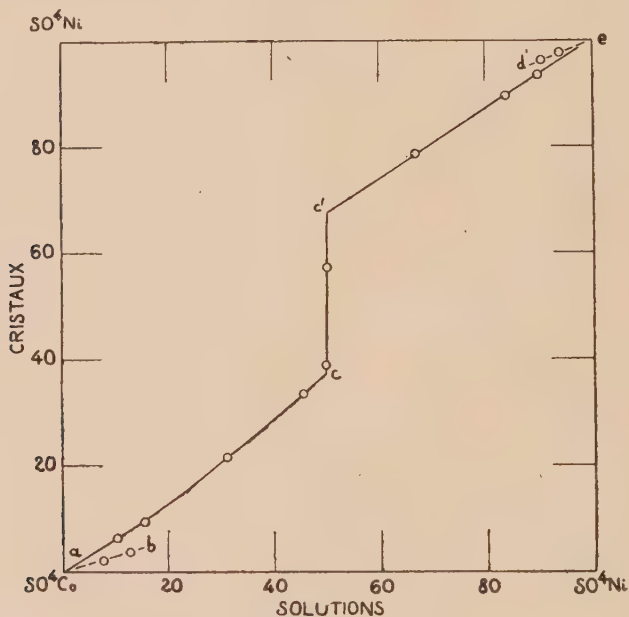


Fig. 47.

Ces expériences s'accordent avec le fait connu depuis longtemps que les gros cristaux s'accroissent aux dépens des petits. Pierre Curie le rapportait dès 1885 en écrivant : « dans une eau-mère saturée, le gros cristal mange le petit » ⁽¹⁾ (93).

(¹) Nous ne saurions apporter aucune contribution à la question délicate de la croissance et décroissance des cristaux qui a fait l'objet d'une magistrale étude de Georges Friedel dans ses : *Leçons de Cristallographie*. Notons seulement que G. Friedel considère que l'hypothèse de Curie faisant intervenir les forces capillaires n'est pas « justifiée ».

Nos expériences sont à rapprocher de celle de Stortenbecker (73) qui, dans le cas des sulfates de zinc et de cuivre à 7 mol./g. d'eau, a constaté que la composition des cristaux mixtes monocliniques change, ainsi que celle de la solution mère, si l'agitation est prolongée. Ainsi donc, suivant que l'expérience est faite à température constante, ou que la tem-

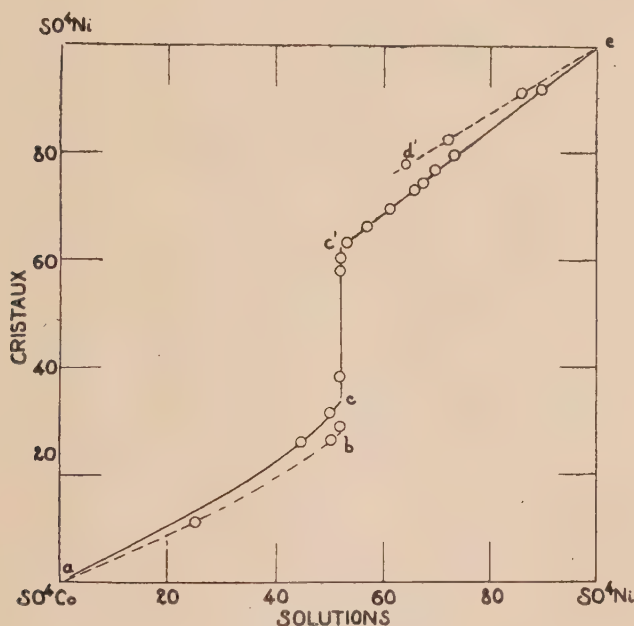


Fig. 48.

pérature est élevée temporairement, puis abaissée rapidement, les cristaux subissent ou non une évolution au sein de la solution saturée.

Mais il existe tout un intervalle de concentration de part et d'autre de la lacune de miscibilité pour lequel le phénomène observé dans le premier cas ne se rencontre plus. Cet intervalle s'étend quand la température s'abaisse, et diminue quand la température s'élève. Ainsi, à 12° le phénomène

n'est plus observé que pour les solutions contenant moins de 2,5 p. 100 de sulfate de cobalt ou 4 p. 100 de sulfate de nickel (fig. 47). Par contre, à 24°, il s'étend pratiquement à toutes les solutions (fig. 48).

Nous avons encore fait des expériences aux températures de 16° et de 22°. Les diagrammes correspondants ne sont pas représentés.

Ces observations ne sont pas en contradiction avec les idées généralement admises sur la nature et le rôle des variables qui influent sur la grosseur des cristaux, tels que la présence et la concentration de corps étrangers, et la vitesse de la croissance. Citons seulement Gaubert (94) et Wallerant (95).

Remarque. — Ce qui précède fait apparaître l'importance de l'examen systématique des cristaux. En se bornant à tracer des diagrammes de solubilité il est possible, en effet, d'être conduit à des conclusions grossièrement erronées. Les diagrammes que l'on peut obtenir dans l'exemple qui précède simulent d'une manière étroite l'existence de quatre séries de cristaux mixtes, alors qu'il n'en existe certainement que deux.

III

Equilibres à 26°.

Il existe un intervalle de température dans lequel, à côté de deux séries de cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau, les seules rencontrées précédemment, intervient une série de cristaux mixtes à 6 mol./g. d'eau, monocliniques, forme bien connue pour chacun des hexahydrates de nickel et de cobalt. Ce cas se rencontre par exemple à 26°.

Les diagrammes relatifs à cette température sont représentés dans les figures 49 et 50. Les trois branches de l'isotherme sont bien distinctes ainsi que celles du diagramme

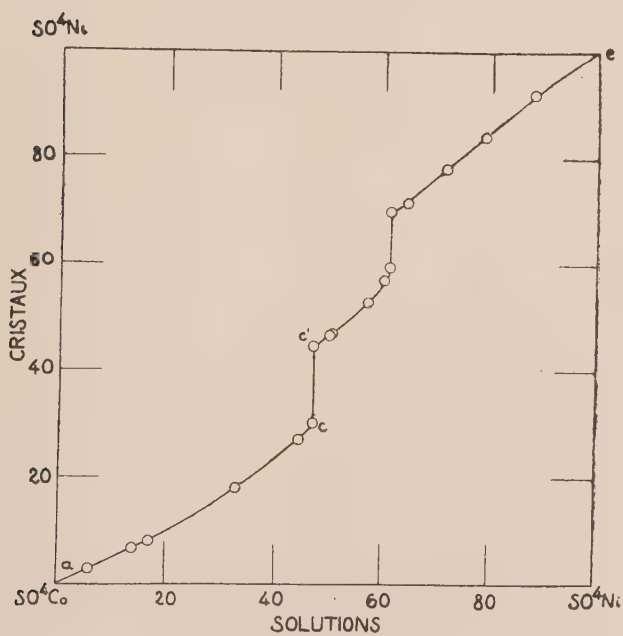
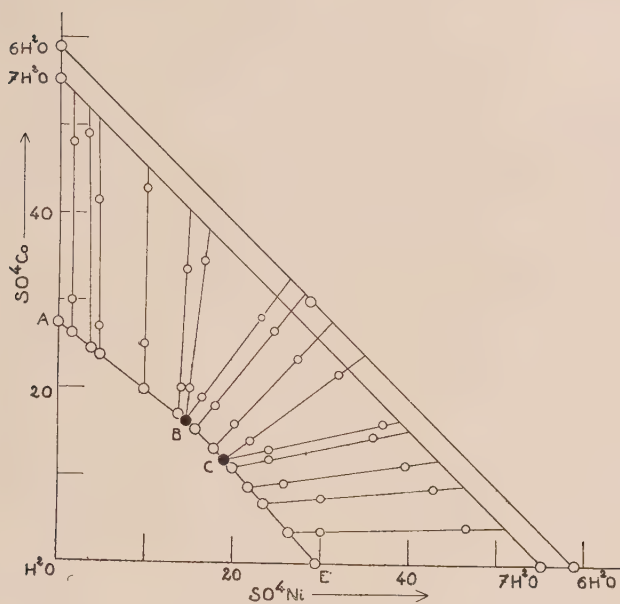


Fig. 49 et 50.

« cristaux-solutions ». Pour chaque figure, la branche médiane, BC ou $b'c'$, est relative aux cristaux mixtes hexahydratés monocliniques.

Nous avons fait d'autres expériences qui donnent des diagrammes à 25° et à 29° non représentés, analogues à ceux obtenus à 26° .

IV

Equilibres à 32° .

A cette température, l'isotherme (fig. 51) possède quatre branches et trois points de deux sels. Une nouvelle série de

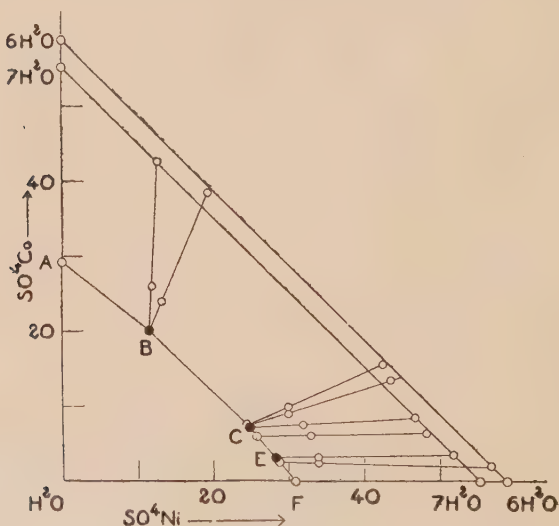


Fig. 51.

cristaux mixtes intervient ; les solutions saturées qui lui correspondent sont relatives à la branche FE (fig. 51). Ces cristaux mixtes renferment 6 mol./g. d'eau, et sont quadratiques comme l'hexahydrate du sulfate de nickel stable à basse tem-

pérature (variété dite « bleue »). Les trois autres séries sont de même nature que celles rencontrées précédemment à 25°, 26° ou 29°. Il est assez surprenant de rencontrer à 32° des cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau orthorhombiques, comme l'heptahydrate du sulfate de nickel; nous avons vu en effet (chap. I, p. 8) que la température limite supérieure d'exis-

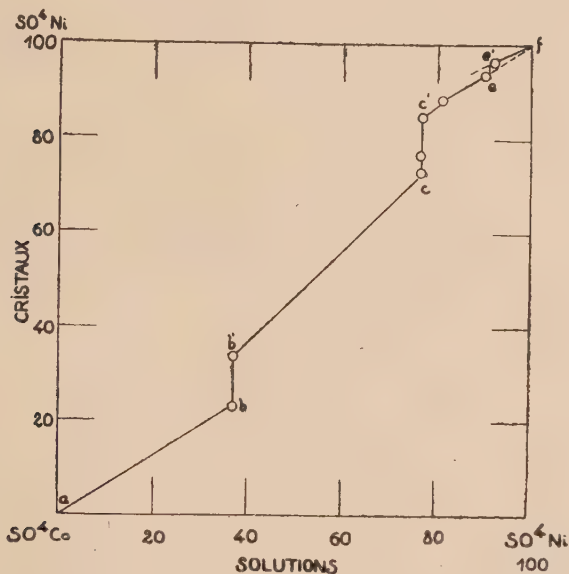


Fig. 52.

tence de l'heptahydrate $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dans le système $\text{SO}_4\text{Ni} - \text{H}_2\text{O}$, est 30°7. Ce fait, que nous avons bien établi, laisse prévoir que la variation de la température de transition entre l'heptahydrate et l'hexahydrate α du sulfate de nickel passe par un maximum par addition de sulfate de cobalt.

Le diagramme « cristaux solutions » montre aussi quatre courbes et fait bien apparaître trois lacunes de miscibilité à l'état solide (fig. 52).

Remarque. — Nous nous sommes limités pour cette tem-

pérature à déterminer les points de deux sels et à caractériser surtout l'intervention des cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau orthorhombiques. Après l'examen optique des cristaux, qui permet de déterminer la nature des phases solides et les points invariants (solution qui correspond à des mélanges de cristaux de nature différente), on s'est de plus efforcé d'obtenir des restes pratiquement secs (fig. 51).

V

Equilibre à 35°.

A cette température, les cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau orthorhombiques comme l'heptahydrate du sulfate de nickel

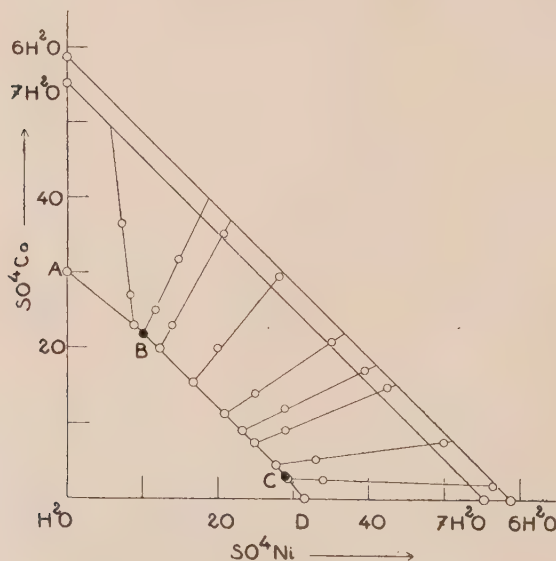


Fig. 53.

ont disparu. On en rencontre encore une série à 7 mol./g., monocliniques comme $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et les deux séries à 6 mol./g. d'eau. A ces dernières, correspondent les branches voisines

DC et CB de l'isotherme de solubilité (fig. 53). Le point C correspond à la solution en équilibre avec les deux séries de cristaux mixtes hexahydratés. La lacune de miscibilité à

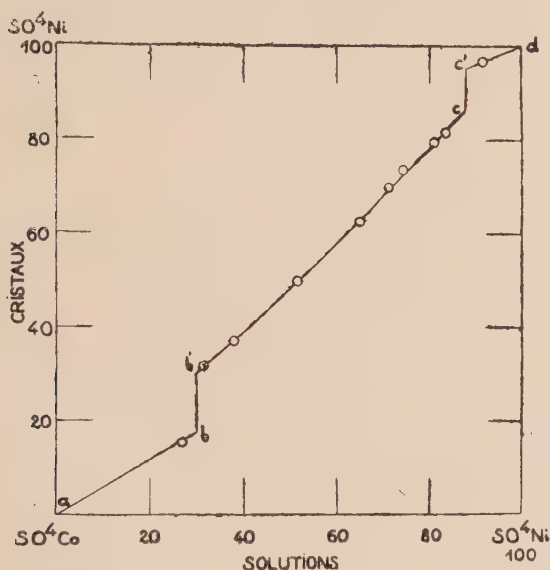


Fig. 54.

l'état solide, qui existe entre les deux séries de cristaux mixtes à 6 mol./g. d'eau, est faible. Elle est représentée par le segment cc' (fig. 54).

VI

Equilibres à 44°.

Les cristaux mixtes n'existent plus qu'à l'état d'hexahydrates. Les deux formes se rencontrent encore, mais la forme monoclinique s'étend sur la plus grande partie du domaine

des concentrations : Au point de deux sels B (fig. 55) de l'isotherme, la solution ne renferme que 2 g. 5 de SO^4Co

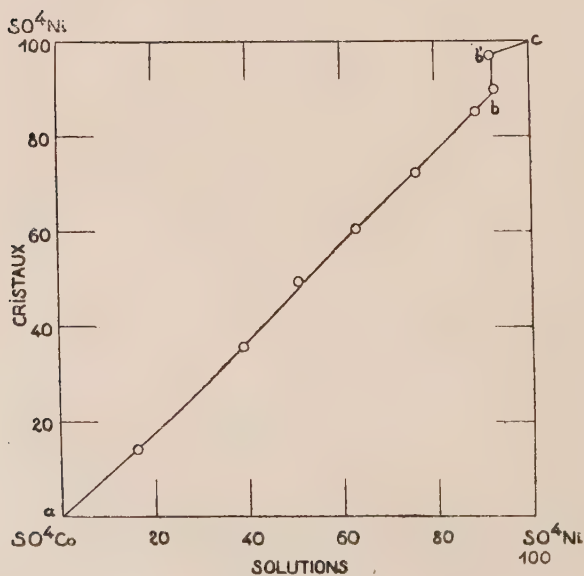
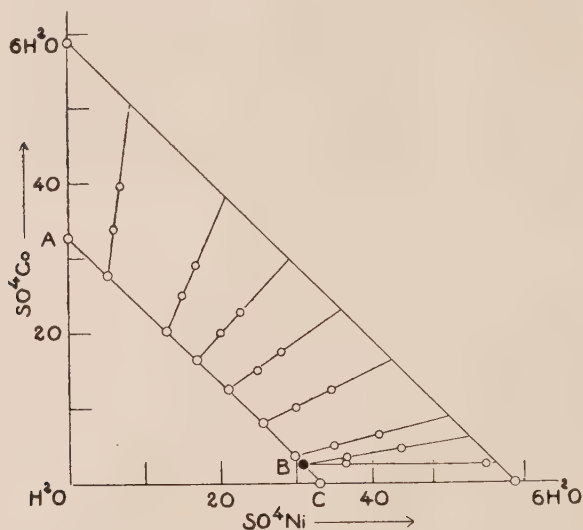


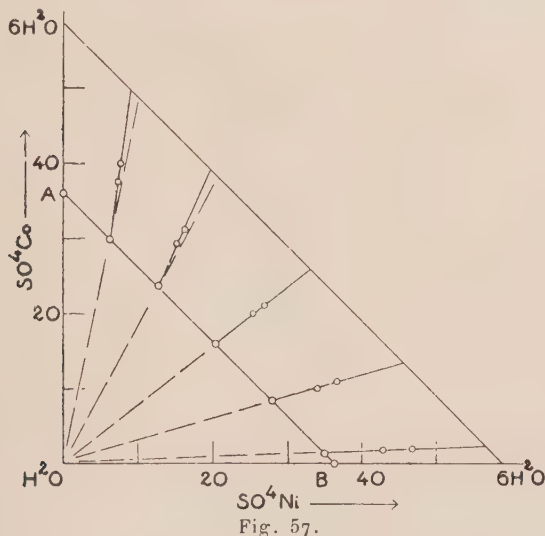
Fig. 55 et 56.

pour 31 g. 2 de sulfate de nickel, et la concentration du sulfate de nickel dans les cristaux mixtes monocliniques s'élève jusqu'à 91 g. 4 o/o (point *b* fig. 56). La lacune de miscibilité des deux sels dans les cristaux mixtes est représentée par le petit segment *bb'* dont les coordonnées extrêmes sont 91 g. 4 et 96 g. 4.

VII

Equilibres à 61°.

A cette température, les phénomènes sont devenus aussi simples que possible. Les deux sels sont miscibles en toute proportion à l'état solide sous forme de cristaux mixtes à



6 mol./g. d'eau, monocliniques. L'isotherme de solubilité se confond pratiquement avec une droite (fig. 57). D'autre part, toute solution est en équilibre avec des cristaux mixtes qui renferment les sels dans un rapport très voisin de celui de la solution.

Ce fait assez remarquable apparaît bien sur les figures 57 et 58. On voit en effet, que la courbe qui représente la composition des cristaux en fonction de la solution correspondante se confond pratiquement avec la diagonale du carré.

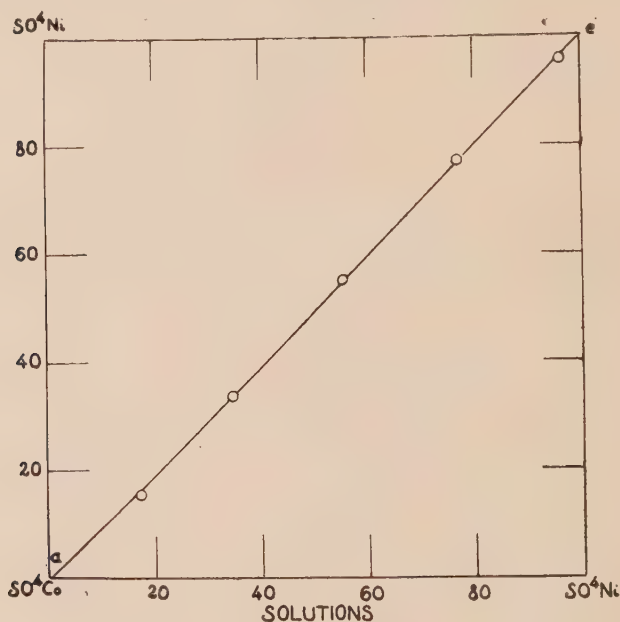


Fig. 58.

Il en résulte qu'à cette température une solution renfermant le sulfate de nickel et le sulfate de cobalt dans un rapport quelconque conserve une composition invariable par évaporation isothermique. Elle se comporte donc comme la solution d'un corps pur.

Diagramme d'ensemble.

Les points remarquables des diagrammes décrits précédemment sont rassemblés dans la figure 59.

On porte en ordonnée la température, et en abscisse le pourcentage en grammes du sulfate de nickel dans les solutions saturées de deux sels (points °) et les limites des lacunes de miscibilité à l'état solide (points ●). Les points relatifs

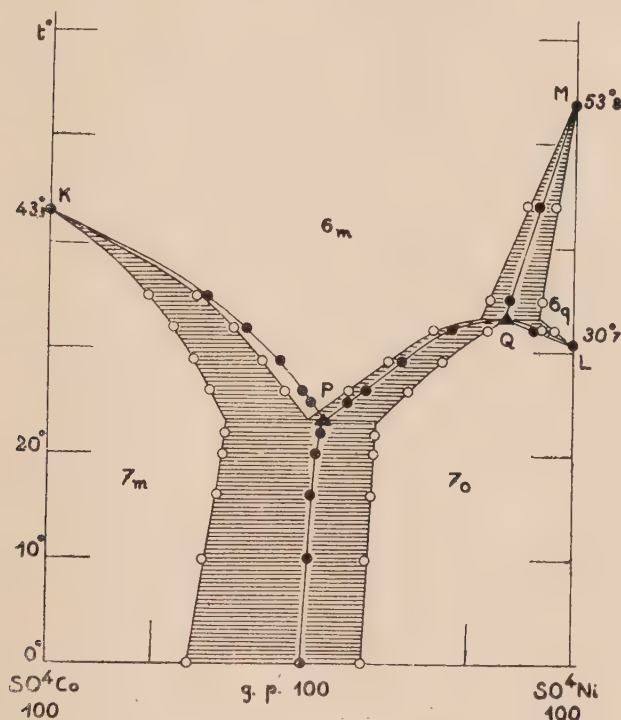


Fig. 59.

aux solutions se placent sur cinq courbes qui présentent deux points remarquables P et Q, dont les coordonnées se déterminent facilement par extrapolation.

Le point P correspond à l'équilibre unique d'une solution en présence des trois solutions solides : 7 mol./g. d'eau monoclinique, 7 mol./g. d'eau orthorhombique, 6 mol./g. d'eau monoclinique. La température correspondante est de $23^\circ 4$.

Le point Q représente l'équilibre unique d'une solution en présence des trois séries de solutions solides : 7 mol./g. d'eau orthorhombique, 6 mol./g. d'eau monoclinique et 6 mol./g. d'eau quadratique. La température correspondante est de $33^{\circ}4$. Par addition de sulfate de cobalt, la température de transition de l'heptahydrate du sulfate de nickel s'élève tout d'abord de $30^{\circ}7$ à $33^{\circ}4$ puis s'abaisse jusqu'à $23^{\circ}4$. Les cristaux mixtes à 6 mol./g. d'eau en équilibre au sein de la solution, avec les cristaux mixtes à 7 mol./g. d'eau orthorhombiques, sont quadratiques de $30^{\circ}7$ jusqu'à $33^{\circ}4$ et monocliniques du maximum jusqu'à $23^{\circ}4$. La région du diagramme correspondant à la non miscibilité des deux sels à l'état solide est remplie de hachures. Cette figure correspond au type de diagramme numéroté 13 par R. Hollmann (79) dans son étude théorique sur les cristaux mixtes formés par voie aqueuse. Il semble que l'on ne connaissait pas encore d'exemple de ce type.

Remarque. — Il existe des cristaux mixtes hexahydrates quadratiques de sulfate de cobalt et de sulfate de nickel, la forme quadratique du sulfate de nickel est connue alors que le sulfate de cobalt pur hexahydraté n'est connu que sous forme monoclinique.

Travaux antérieurs. — On sait depuis longtemps que le sulfate de nickel et celui de cobalt forment des cristaux mixtes à partir des solutions aqueuses, renfermant les deux sels (Lecoq de Boisbaudran) (96), (Scott) (97), Rosenstiehl (98), mais aucune étude ne semble avoir été faite sur la formation de ces cristaux.

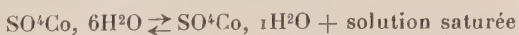
Au cours de l'exécution de notre travail, A. Benrath et W. Thiemann ont publié (1934) un court mémoire sur le système $\text{SO}_4\text{Ni} - \text{SO}_4\text{Co} - \text{H}_2\text{O}$ comportant un ensemble de données numériques, solutions et restes, relatives à 11 températures allant de 0° à $98^{\circ}5$ (88). L'intervalle de température que nous avons exploré est moins étendu, puisque les

températures extrêmes sont 0° et 61°. Cependant notre étude présente des mesures plus nombreuses et à des températures plus serrées que la précédente. Ainsi entre 10° et 32° nous avons travaillé à 13 températures et fait plus de mesures que n'en comporte en totalité le travail précédemment cité.

Nous avons été conduits à multiplier les mesures, ici comme pour les chapitres précédents, à la suite de nos observations qui imposaient vraiment d'approfondir la connaissance des phénomènes. Nous avons déjà montré (chap. premier, p. 19) et chap. III, p. 58) que les conclusions auxquelles était arrivé Benrath diffèrent considérablement des nôtres dans le cas des systèmes binaires $\text{SO}^4\text{Ni}-\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Co}-\text{H}^2\text{O}$. Nous rencontrons ici de nouvelles divergences. Qualitativement, les deux études font intervenir les mêmes phases, et reconnaissent l'existence de deux points des trois sels. Les températures correspondantes indiquées par Benrath et Thiemann sont 21° (cristaux mixtes heptahydratés orthorhombiques, cristaux mixtes heptahydratés monocliniques, cristaux mixtes hexahydratés monocliniques) et 26° (cristaux mixtes heptahydratés orthorhombiques, cristaux mixtes hexahydratés monocliniques et cristaux mixtes hexahydratés quadratiques), alors que nous avons trouvé respectivement 23°/4 et 33°/4. Les écarts entre nos nombres et ceux de ces chimistes sont donc notables. Et surtout, le maximum très net par lequel passe le point de transition du sulfate de nickel heptahydraté par addition progressive de sulfate de cobalt, n'est pas mentionné par Benrath et Thiemann.

Il en résulte que ces auteurs ignorent l'existence des cristaux mixtes heptahydratés orthorhombiques au-dessus de la température de transition du sulfate de nickel heptahydraté.

Enfin rappelons que nous avons trouvé comme température de transition relative à l'équilibre :



un nombre qui diffère de 6°/2 de celui indiqué par Benrath. Dans le cas du sulfate de nickel, la différence entre le nom-

bre que nous avons donné et celui de Benrath et Thiemann s'élève à 18°. Il va sans dire que l'étendue respective des domaines de cristallisation des cristaux mixtes tels que Benrath et Thiemann les représentent diffère notablement de la réalité.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux
0°								
	22,0	0	—	—	—	—	100	100
6	20,3	1,6	26	2	44,7	2,6	92,5	94,9
6	18,9	3,5	24	4	36,6	5,0	84,4	89,5
6	11,4	12,5	14	14	20,6	17,6	47,6	60,0
6	11,3	12,4	11,5	16	12,4	24,1	38,8	25,5
6	7,3	15,1	7,5	18	8,0	25,7	32,2	17,8
6	3,0	17,8	—	—	3,8	34,0	14,4	8,4
6	0	19,8	—	—	—	—	0	0
10°								
	24,7	0	—	—	—	—	100	100
12	23,2	1,7	28	2	44,1	2,3	93	95,3
12	19,8	5,7	24	6,5	39,3	8,4	77,7	83,2
12	15,9	10,2	20	11,5	31,8	15,3	60,8	68,8
12	14,7	11,6	18	13	31,8	19,3	55,8	64,8
12	13,3	13,5	16	15	27,1	21,1	49,8	57,6
6	13,5	13,4	14	17	15,4	32,9	49,8	28,8
6	11,7	14,5	12	18	13,4	36,9	45	25
6	9,7	16,2	10	20	10,6	40,8	37,5	19,2
6	6,8	17,7	7	22	7,0	42,7	28	12,7
6	5,1	19,2	5	24	4,9	44,1	21	8,5
	0	22,6	—	—	—	—	0	0
12°								
5	25,4	0	—	—	—	—	—	—
5	23,1	2,6	31	3	41,4	3,5	89,8	92,8
1	21,9	4,1	24	4	42,6	5,0	84,3	90,4
2	18,2	8,6	21	9	33,2	11,2	68,6	78,6
4	14,7	12,7	20	14	30,0	16,5	54,4	66,8
7	13,8	13,8	18	16	28,6	21,3	49,9	58,2
5	13,8	13,8	15	16	20,8	26,4	49,8	42,7
7	13,7	13,8	14,5	18	16,8	31,6	49,9	32,3
4	8,8	17,3	9	20	10,8	36,1	33,1	21,3
5	4,0	20,6	4,5	24	5,0	37,2	16,1	10,3
5	2,5	21,6	3	24	3,3	41,5	10	6,6
	0	23,3	—	—	—	—	—	—

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux

*Expériences ayant donné un résultat différent en opérant
de façon isotherme*

1	23,8	1,3	31	1	42	1,1	94,2	98,2
1	23,8	2,4	31	2	40,5	1,9	90,8	97,1
1	3,0	21,3	3	24	2,8	42,0	11,0	4,6
1	1,5	22,3	1,5	26	1,5	39,4	6,0	2,4

16°

10	26,6	0	—	—	—	—	100	100
	22,3	4,4	27	5	41,1	6,5	83,8	87,3
7	21,4	5,6	26	6	40,8	8,0	79,3	84,1
6	18,3	9,8	20	10	23,4	13,8	65,2	72
5	15,8	11,9	18,5	13	29,7	17,1	57,1	64,4
5	14,1	13,8	16,5	15	27,3	20,0	51	59,8
10	14,0	14,1	16,5	17	22,5	25,3	49,7	47
9	13,3	14,8	13,6	17	16,2	34,3	47,3	30,4
9	11,6	16,2	12	18	14,4	35,2	41,8	27,58
9	8,8	18,3	9	20	11,9	38,9	32,5	22,6
	0	24,5	—	—	—	—	0	0

*Expériences ayant donné un résultat différent en opérant
de façon isotherme*

6	23,1	3,9	28	4	43,5	4,6	86,5	91,3
9	8,5	18,4	8,5	23	9,1	40,7	31,6	16,6
9	7,1	19,3	7	22	8,2	43,9	26,8	14,8
9	5,2	20,5	5,3	24	5,9	47,1	21,3	10,8
9	3,2	22,3	3	27	3,1	48,3	12,6	6,0

20°

2	27,8	0	—	—	—	—	100	100
8	24,3	3,8	28	3	37,1	4,8	86,5	89,7
2	21,3	7,0	27	8	39,6	10	75,2	80,4
2	21,0	7,4	28	9	38,4	10,9	74	79,5
3	19,4	9,3	22	10	34,0	12,6	67,6	74,8
4	18,2	10,8	19	11	32,6	14,0	63,2	71,6
4	16,7	12,4	19	13	29,1	15,5	57,2	68
4	14,8	14,6	—	—	24,8	19,7	50,4	58
2	14,8	14,6	15,2	17	17,7	30,7	50,4	33,6
3	14,5	14,8	15	17,6	17,7	34,1	49,6	33
3	13,5	15,6	14	19	15,4	32,2	46,4	29,2
3	13	15,9	13,4	19,4	15,3	36,5	45	28,4
3	12,3	16,5	12,3	19,6	14,3	36,6	42,4	26,4
8	5,1	22,0	5,2	27	5	39,4	18,8	9,2
2	0	25,6	—	—	—	—	0	0

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux

*Expérience ayant donné un résultat différent en opérant
de façon isotherme*

8	24,8	3,1	31	3	44,4	2,8	89	95,3
3	22,9	5,4	27	5,5	46,6	5,1	80,1	91,2
3	21,5	6,9	27	6,9	44,2	6,5	75,3	88,4
4	12,3	16,5	12	20	10,4	39,3	42,4	18
4	9,6	18,4	9,4	20,6	7,3	46,1	34	12,9
2	5,6	21,3	5,5	24	5,1	37,8	20	8
4	4,7	22,0	4,6	25	3,7	47,2	17,6	6,6

22°

	28,4	0	—	—	—	—	100	
3	24,2	4,6	30	5	48,5	6,2	84	88,0
3	23,9	4,8	30	5,2	48,3	6,6	83,2	87,6
4	21,0	8,1	27	9	42,9	11,7	72,1	78,8
5	20,8	8,4	26	9,4	42,7	12,4	71,3	77,7
3	20,4	8,8	26	10	41,8	13,0	69,5	76,2
5	19,5	10	25	11	40,4	14,5	66,3	73,7
3	17,6	12	22	13	37,8	17,5	59,5	68,3
3	15,3	14,4	19	16	32,3	22,9	51,3	58,5
4	15,3	14,6	19	18	—	—	51,3	50
4	15,3	14,6	18	20	18,4	36,8	51,3	33,3
3	13,5	16,0	14	21	16,1	30,8	45,8	29,6
2	13,3	16,2	13,5	21	15,8	39,5	44,4	28,6
5	12,3	16,8	12,7	21	14,5	40,7	42,7	26,2
	0	26,2	—	—	—	—	0	0

*Expériences ayant donné un résultat différent en opérant
de façon isotherme*

2	24,2	4,6	30	4,8	48,5	5,6	84	89,9
3	20,4	8,9	26	9,5	42,4	11	69,5	80,0
3	11,4	17,5	11,6	23	12,5	42,6	39,1	22,6
2	8,5	19,8	8,6	26	9	45,5	29,4	16,5

24°

	29,0	0	—	—	—	—	100	100
8	26,0	3,1	32	3,5	50,8	4,4	89,4	92
2	21,8	7,9	25	8,3	43,9	10,9	73,2	80,3
4	20,7	9,1	25	10	41,9	12,5	69,5	77,2
4	20,1	9,8	25	10,7	41,2	14	67	74,6
8	19,8	10,3	—	—	40,2	14,9	65,7	73
8	18,5	11,5	24	13	38,1	16,8	61,2	69,4
3	17,3	13	22	14,5	25,5	15,4	57	66,3
14	16,2	14,3	21	16	34,4	20,6	53,2	62,6
14	15,9	14,7	20	16,5	33,2	22,1	52	60,1

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ³ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux
24° (suite)								
14	15,8	14,7	20	17	31,8	22,8	51,5	58,3
14	15,7	14,7	18,6	17	29,2	26,1	51,7	52,9
8	15,8	14,7	17	19	21,1	34,1	51,8	38,3
14	15,2	15,1	15,5	20	17,4	37,4	50	31,6
4	13,3	16,5	13,5	21	14,3	40,9	44,8	26
29	6,8	21,2	—	—	6,7	37,0	25,2	11,4
	0	26,8	—	—	—	—	0	0
Expériences ayant donné un résultat différent en opérant de façon isotherme								
15	24,9	4,5*	29	4,5	50,3	4,9	86,0	91,2
30	21,5	8,4	35	9	44,5	9,7	72,2	82,4
3	19,8	10,1	25	10,8	41,6	13,0	66,2	76,3
4	15,8	14,6	16	20	16,0	26,2	52,0	29,0
12	15,2	15,1	15	19	14,6	40,7	50,2	26,5
3	7,2	21,4	7	26	6,6	37,0	25,3	11,2
25°								
—	28,2	0	—	—	—	—	(*) voir remarque au bas de la page	
11	17,8	12,8	22	14	35,8	18,6		
11	17,4	13,4	20	16	25,6	21,8		
11	15,6	15,1	18	18	28,1	28,7		
—	0	27,2	—	—	—	—		
26°								
31	29,5	0	—	—	—	—	100	100
6	26,3	3,6	30	3,7	46,6	4,2	88	92
16	23,9	6,3	26	6,5	43,6	8,4	79,1	84
14	23,5	6,7	25	7	42,7	8,6	78,6	83,6
14	21,7	8,6	25,7	9,2	39,5	11,3	71,7	78
14	19,8	10,9	24	12	35,8	14,6	64,5	71,4
7	18,5	11,9	24	13	37	16	60,4	70
7	18,6	11,7	22	14	32	21,8	60,4	59,2
14	18,6	12,0	22	15	29,2	21,3	60,3	57,5
12	17,6	13,1	20	16	27,2	23,5	57,2	52,6
7	15,7	15,4	18	18	24,5	26,7	50,5	47,2
12	15,3	15,5	17	18	25	28,5	49,9	46,4
7	14,7	16,0	16,5	19	23,1	28,2	47,8	45,0
7	14,6	16,0	15	20	16,6	34,6	47,8	29,5

Remarque : On a déterminé les points invariants seulement, par addition continue d'un sel à l'autre et observation des phases solides au microscope. On a fait les analyses quand la solution était en équilibre avec des cristaux d'espèces différentes.

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux
<i>26° (suite)</i>								
12	13,6	17,0	14	20	14,5	33,6	44,6	27
36	9,8	19,8	9,8	25	9,9	42,8	33	18,1
12	4,7	23,8	4,6	27	4,5	41,5	16,9	8
12	3,9	24,3	4	27	3,8	37	14	6,6
31	3,8	24,6	—	—	3,3	40,9	13,3	5,8
12	1,6	26,3	1,5	30	1,6	48,1	5,9	3
	0	27,4	—	—	—	—	0	0
<i>29°</i>								
	30,4	0	—	—	—	—	100	100
20	28,3	2,1	32	2	51,2	3,1	93,1	94,6
6	23,5	7,5	30	8	38,8	9,2	76	82,1
6	20,7	10,7	28	12,5	35,1	14,3	65,9	72,2
4	20,8	10,6	25	13	—	—	65,8	65
20	20,4	11,4	24	14	31,0	19,0	64,2	61,4
20	18,5	12,9	22	16	32,0	25,7	59	55,4
4	15,2	16,0	18	20	25,8	30,5	48,8	45,6
4	14,0	17	16	20	—	—	44,9	40
6	14,0	17,3	14,3	23	15,2	36,2	44,7	27,5
20	7	22,8	7	28	8,1	46,0	22,8	14,5
	0	28,4	—	—	—	—	0	0
<i>32°</i>								
	30,9	0	—	—	—	—	100	100
6	28,8	2,5	34	2,4	56,8	2,1	92,1	96,5
7	28,4	3,1	34	3,2	51,7	3,6	90	93,6
7	25,8	6,0	33	6	48,1	6,3	81	88,4
6	24,8	7,1	32	7,5	46,6	8,5	77,7	84,5
7	24,5	7,6	30	9	43,6	13,4	76,5	76,5
6	24,4	7,4	20	10	42,5	15,6	76,9	73,1
7	11,7	20,1	13,2	24	19,3	38,4	36,8	33,5
7	11,7	20	12	26	12,7	42,8	36,8	33,5
	0	29,3	—	—	—	—	0	0
<i>35°</i>								
	31,5	0	—	—	—	—	100	100
3	29,1	2,7	34	2,5	56,3	1,9	91,5	96,7
4	27,9	4,5	32	5	49,9	7,6	86,2	86,7
4	25,9	6,5	30	8	40,6	12,8	80	80,1
8	24,1	8,3	28	10	41,7	15,7	74,4	69,9
4	23,2	9,0	29	12	39,6	17,1	71,5	70
4	21,0	11,3	25	14	35,1	20,9	65,1	62,6
5	16,7	15,5	20	19,4	28,1	29,6	51,8	48,8
5	12,3	19,9	14	23	20,8	37,2	38,2	37
8	10,1	21,8	11,7	26	14,8	31,8	31,6	32
3	8,9	23,1	8,8	27	8,6	36,5	27,8	15,6
—	0	30	—	—	—	—	0	0

Durée d'agi- tation	Solution		Ensemble		Reste		SO ⁴ Ni p. 100 g. sel	
	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	SO ⁴ Ni	SO ⁴ Co	solution	cristaux
44°								
—	33,1	0	—	—	—	—	100	100
8	31,2	2,5	40	2,5	47,9	2,4	93,6	96,4
8	31,2	2,4	36,5	3,5	43,8	4,2	93,6	91,4
5	29,7	3,8	35	5	40,9	6,4	88,8	85,2
5	25,6	8	30	10	34,7	12,3	76	72,4
6	25,3	8,4	—	—	37,1	14,1	—	—
5	21,1	12,5	25	15	28,1	17,4	61,9	62,8
5	17,1	16,4	20	20	22,8	22,7	50,8	49,4
5	13,0	20,3	15	25	16,8	29	39	35,5
8	5,4	27,9	6	34	6,9	39,6	16,3	14,3
—	0	32,8	—	—	—	—	0	0
61°								
—	36,4	0	—	—	—	—	100	100
6	35,0	1,5	43	1,7	46,7	2,0	96,4	96,2
6	27,9	8,4	34	10	36,3	10,8	77	77,2
6	20,3	16,0	25	20	26,6	21,0	55,9	55,9
6	12,7	23,8	15	30	16,0	31,2	34,8	33,5
6	6,4	30,2	7,5	37,5	7,6	40	17,4	15,2
—	0	36,2	—	—	—	—	0	0

DIAGRAMME D'ENSEMBLE

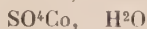
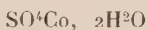
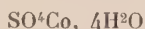
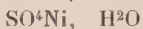
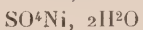
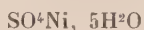
Température	Solution invariante SO ⁴ Ni p. 100 g. de sel	Lacunes de miscibilité SO ⁴ Ni p. 100 g. de sel		
0°	48,6	27,0	60,0	
10	49,4	29,8	60,4	
16	50,2	32,0	61,4	
20	51,2	33,0	61,8	
22	51,6	33,6	62,0	
24				
25	50	31,8	46,2	
	58,2	54,4	66,4	
26	48,1	30,4	44,8	
	60,6	57,4	68,8	
29	44,0	27,4	40,6	
	67,2	64,8	75,2	
32	37,4	23,5	35,1	
	76,6	73,2	83,9	
	92,0	96,6	98,2	
35	30	18,7	27,9	
	87,6	84,2	94,0	
44	93,6	91,6	96,4	
Solution en équilibre avec trois espèces de cristaux.				
23°4	52,2	34,0	49,4	62,2
33,4	86,2	82,4	88,0	93,6

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I

Nous avons tracé la courbe de solubilité dans l'eau pure du sulfate de nickel et celle du sulfate de cobalt, à partir de la température cryohydratique jusqu'à la température d'ébullition normale de la solution saturée.

En plus des hydrates usuels, à 7 et à 6 mol./g. d'eau, nous avons caractérisé, par des paliers de solubilité et des paliers d'ébullition, l'existence de cinq hydrates inférieurs pour le sulfate de nickel et de trois pour le sulfate de cobalt :



Seul, le monohydrate du sulfate de cobalt avait été signalé antérieurement comme phase solide en présence de solutions aqueuses ne renfermant pas d'autres constituants.

Pour déterminer les températures de transition ou de transformation entre les différents hydrates, nous avons remplacé l'analyse thermique et l'analyse dilatométrique, qui se sont révélées insuffisantes, par des observations systématiques des phases solides au microscope polarisant.

1° Au-dessus de 84°8, la solubilité, à température donnée, du sulfate de nickel sous forme d'hexahydrate, diminue avec le temps. Le phénomène est très lent et discontinu. On observe des arrêts plus ou moins longs, qui caractérisent une évolution progressive de la phase solide.

L'hexahydrate du sulfate de nickel subit, au sein de la solution saturée, une déshydratation lente qui aboutit au monohydrate — seule phase stable — avec passage et arrêts temporaires aux hydrates intermédiaires à 5, 4, 3, 2 mol./g. d'eau. Ceux-ci sont nettement caractérisés par des paliers de solubilité des solutions, des paliers de densité et des paliers de températures d'ébullition. Ils sont tous labiles et leur durée d'existence varie beaucoup avec la température. Ce phénomène, s'il était fréquent, constituerait une méthode idéale de recherche des hydrates salins, puisqu'on procède par une succession d'états d'équilibre.

2° Un phénomène analogue se présente dans le cas du sulfate de cobalt au-dessus de 64°2, mais il est moins varié. La déshydratation conduit de l'hexahydrate au monohydrate par étapes traduisant la formation des hydrates intermédiaires à 4 et à 2 mol./g. d'eau.

Dans les deux cas, les équilibres ne sont atteints qu'avec une extrême lenteur : six semaines d'agitation en moyenne.

II

La composition des hydrates inférieurs, que nous venons de faire intervenir, a été déterminée par des analyses directes, les phases solides étant soigneusement séchées. Cette méthode, que nous avons mise à l'épreuve, pouvant cependant être suspectée, nous avons utilisé des méthodes d'analyse indirecte, celle des « ensembles » et celle des « restes ».

1° En présence d'acide sulfurique, on retrouve tous les hydrates du sulfate de nickel : hydrates usuels et hydrates inférieurs, caractérisés, ici encore, par des paliers de solubilité et des paliers de densité des solutions.

Des expériences ont été faites à 90°, 80°, 50°, 25° et 0°. Il existe, un, deux ou trois hydrates stables suivant la température : monohydrate au-dessus de 84°8, monohydrate et hexa-

hydrate entre $84^{\circ}8$ et $30^{\circ}7$, monohydrate, hexahydrate et heptahydrate au-dessous de $30^{\circ}7$. Les hydrates inférieurs, à l'exception de SO_4Ni , H_2O , sont toujours labiles et ne se rencontrent pas à toutes les températures. Seul le tétrahydrate est facile à obtenir quelle que soit la température. L'addition d'acide sulfurique aux solutions saturées en sulfate de nickel à 7 ou à 6 mol./g. d'eau favorise la déshydratation. Ainsi le monohydrate peut être obtenu aux plus basses températures considérées. La concentration minimum de la solution sulfurique qui permet cette déshydratation augmente quand la température s'abaisse.

La rapidité du phénomène s'accroît vite avec la concentration de la solution sulfurique; aussi les hydrates intermédiaires fragiles ne peuvent-ils être saisis qu'aux températures élevées et au sein de solutions pauvres en acide sulfurique. Ainsi, le trihydrate et le pentahydrate sont facilement caractérisés à 90° , mais passent inaperçus à 25° .

A chaque température, le monohydrate peut donner le sel anhydre, par addition d'une solution d'acide sulfurique dans l'eau, de concentration suffisante. Cette concentration diminue lentement quand la température augmente. A $103^{\circ}5$, température normale d'ébullition de la solution saturée, elle s'élève encore à 88,5 p. 100.

2° La présence de l'acide sulfurique a permis de confirmer l'existence des trois hydrates inférieurs du sulfate de cobalt. Nos expériences se rapportent aux températures de 78° , 70° , 40° , 25° et 0° . Les seules phases solides stables sont : le monohydrate au-dessus de $64^{\circ}2$, le monohydrate et l'hexahydrate entre $64^{\circ}2$ et $43^{\circ}3$, le monohydrate, l'hexahydrate et l'heptahydrate au-dessous de $43^{\circ}3$. Des phénomènes comparables à ceux rencontrés dans le cas du sulfate de nickel se retrouvent ici.

III

Nous avons déterminé, entre 0° et 61°, 14 diagrammes de solubilité du système $\text{SO}_4\text{Ni} - \text{SO}_4\text{Co} - \text{H}_2\text{O}$. Dans tout l'intervalle de température considéré, les seules phases solides sont des cristaux mixtes. On en rencontre toujours au moins deux séries, sauf au-dessus de 53°8, où les sulfates sont miscibles en toutes proportions sous forme de cristaux mixtes hexahydratés monocliniques. De 30°7 à 33°4, quatre séries de solutions solides existent. Les cristaux sont respectivement — en allant du sulfate de nickel pur au sulfate de cobalt pur — hexahydratés et quadratiques, heptahydratés et orthorhombiques, hexahydratés et monocliniques, heptahydratés et monocliniques.

Le diagramme d'ensemble, réduit aux lignes de deux sels, correspond au type de diagramme numéroté 13 par Hollmann dans son étude théorique sur les cristaux mixtes formés par voie aqueuse (79). Il semble que l'on ne connaissait encore pas d'exemple de ce type.

Ce diagramme présente deux points de trois sels correspondant à deux équilibres uniques en présence de trois solutions solides : pour le premier les cristaux coexistants sont heptahydratés et orthorhombiques, heptahydratés et monocliniques, hexahydratés et monocliniques (température 23°4) ; pour le second ils sont hexahydratés et quadratiques, hexahydratés et monocliniques, heptahydratés et orthorhombiques (température 33°4).

La température de transition de l'heptahydrate du sulfate de nickel subit donc une variation curieuse par addition de sulfate de cobalt. Elle commence à s'élever de 30°7 à 33°4, puis s'abaisse.

Au total, ce travail nous paraît présenter un ensemble de conclusions cohérentes sur la formation des hydrates salins et la syncristallisation de deux sels hydratés voisins.

BIBLIOGRAPHIE

1. CHRÉTIEN (A.) et ROHMER (R.). — *C. R.*, **198** (1934), 92.
2. ROHMER (R.). — *C. R.*, **199** (1934), 641.
3. ROHMER (R.). — *C. R.*, **201** (1935), 672.
4. ROHMER (R.). — *C. R.*, **206** (1938), 1573.
5. STEELE (D.) et JOHNSON (G.). — *J. Chem. Soc.*, **85** (1904), 116.
6. VILBRANDT et BENDER. — *Ind. Eng. Chem.*, **12** (1923), 967.
7. LEHNE (M.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **5** (1938), 956.
8. HARTSHORNE (H.). — *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 2096.
9. TANZOW (N.). — *J. Chim. Phys. russe*, **55** (1924), 335.
10. MATSUI et OGURI. — *J. Soc. Chim. Ind. Japan* (suppl.) **32**, 16, B, 18 B.
11. BENRATH (A.) et THIEMANN (W.). — *Z. anorg. Chem.*, **217** (1934), 347.
12. PHILIPPS et COOPER. — *Ann.*, **6** (1826), 194.
13. MITSCHERLICH (E.). — *Ann.*, **11** (1827), 326.
14. PIERRE. — *Ann. Chim. phys.*, **16** (1846), 352.
15. HUNT (S.). — *Jahresber.* (1850), 757.
16. REUSCH. — *Ann.*, **91** (1854), 517.
17. KOPP (H.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **12** (1879), 903.
18. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *C. R.*, **66** (1868), 497.
19. MARIGNAC. — *Recherches sur les formes cristallines*, **19** (1855).
20. DENHAM (G.). — *J. Chem. Soc.*, **93** (1908), 60; *Z. anorg. Chem.*, **57** (1908), 391.
21. ROBSON (L.). — *J. amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2772.
22. TOBLER (E.). — *Ann.*, **95** (1855), 193.
23. ETARD (M.). — *Ann.* [7], **2** (1894), 552.
24. QUARTAROLI (A.). — *Gazz. Chim. Italiana*, **55** (1925), 264.
25. HACKSPILL (L.) et STEMPFEL. — *C. R. du 8^e Congrès de Chimie Industrielle* (1928), 147.
26. HACKSPILL (L.) et KIEFFER. — *Ann. Chim.*, **10** (1930), 266.
27. MOLES (E.) et CRESPI (M.). — *Z. Physk. Chem.*, **130** (1927), 338.

28. SEYEWETZ (A.) et BRISSAUD. — *Bull. Soc. Chim. France*, **47** (1930), 692.
29. HOFMANN et WANJUKOW. — *Bull. Am. Inst. Mining Engineers*, **69** (1912), 889.
30. RAKUSIN (M.) et BRODSKI (F.). — *Z. Ang. Chem.*, **40** (1927), 110.
31. GUICHARD (M.). — *Bull. Soc. Chim. France*, **33** (1923), 258.
32. GUICHARD (M.). — *Bull. Soc. Chim. France*, **37** (1925), 62, 251, 381.
33. GUICHARD (M.). — *Bull. Soc. Chim. France*, **39** (1926), 1113.
34. GUICHARD (M.). — *Bull. Soc. Chim. France* (1935), p. 539.
35. GUICHARD (M.). — *C. R.*, **199** (1934), 133.
36. SCHREIBER (I.) et SELVA (L.). — Thèse Strasbourg. *Ann. Chim.*, **41** (1934), 88.
37. GUICHARD (M.). — *Ann. Chim.*, **9** (1938), 323.
38. SCHREINEMAKERS (H.). — *Z. phys. Chem.*, **41** (1893), 76.
39. CORNEC (E.). — *Caliche*, **6** (1924-1925), 451.
40. CORNEC (E.). — *Caliche*, **7** (1925-1926), 128.
41. CHRÉTIEN (A.). — *Caliche*, **7** (1925-1926), p. 439.
42. CHRÉTIEN (A.). — *Ann. Chim.*, **42** (1929), 28.
43. BABAJEWA (W.) et DANILUSCHKINA (K.). — *Z. Anorg. Chem.*, **226** (1936), 338.
44. MONTEMARTINI et LOSANA (L.). — *Industria Chimica*, **4** (1928), 199.
45. DE BRUYN. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **22** (1903), 407.
46. PASCAL (P.). — *Traité de Chimie Minérale*, **10** (1933), 156.
47. LESCŒUR (H.). — *Ann. chim. phys.* [7], **4** (1895), 213.
48. BENRATH (A.). — *Z. anorg. chem.*, **202** (1931), 168.
49. KOPPEL (I.) et WETZEL (M.). — *Z. physk. chem.*, **52** (1905), 395.
50. LEHNÉ (M.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **5** (1938), 956.
51. CARPENTER (D.) et JETTE (R.). — *J. Am. Soc.*, **45** (1923), 583.
52. DENHAM (G.). — *J. chem. Soc.*, **93** (1908), 61.
53. TOBLER (E.). — *Ann.*, **95** (1855), 198.
54. MULDER. — *Bijdragetol de geschiedenis van het scheinkundig gebonden watter*, Rotterdam (1864), 45.
55. VON HAUER. — *J. prakt. Chem.*, **103** (1868), 114.
56. CAVEN (R.) et JOHNSTON (W.). — *J. Chem. Soc.* (1928), 2506.
57. CORNEY, KRANT et KALMUS. — *Dictionary of solubilities*, 427.
58. HACKSPILL (L.) et KIEFFER. — *Ann. chim.*, **10** (1930), 266.
59. PLAYFAIR. — Cité par les suivants.
60. THORPE (E.) et WATTS (I.). — *J. Chem. Soc.*, **37** (1880), 112.

61. LARSEN et GLENN. — *Am. J. Sci.*, **50** (1920), 226.
62. HOFMANN et WANJUKOW. — *Bull. Am. Inst. Mining Engineers*, **69** (1912), 925, 940; *Trans.*, **43** (1913), 559, 574.
63. RAKUSIN et BRODSKI. — *Z. angew. Chem.*, **40** (1927), 113.
64. KRAFFT (F.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **40** (1907), 4773.
65. MOLES (E.) et CRESPI (M.). — *Z. physik. Chem.*, **130** (1927), 338.
66. KLIOTSCHKO, GOURWITSCH ET OGANDJANOFF. — *J. Chim. gén. russe*, **5** (1935), 1781.
67. VORTMANN (G.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **15** (1882), 1888.
68. ETARD (M.). — *C. R.*, **87** (1878), 604.
69. ROSTOWSKI. — *J. Chim. phys. russe*, **62** (1930), 2061.
70. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **16** (1895), 250, 260.
71. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **17** (1895), 643, 651.
72. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **22** (1897), 60.
73. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **34** (1900), 108, 123.
74. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **43** (1903), 629, 633.
75. STORTENBECKER (W.). — *Z. phys. Chem.*, **57** (1909), 618.
76. HOLLMANN (R.). — *Z. phys. Chem.*, **37** (1901), 193.
77. HOLLMANN (R.). — *Z. phys. Chem.*, **40** (1902), 561.
78. HOLLMANN (R.). — *Z. phys. Chem.*, **42** (1903), 597.
79. HOLLMANN (R.). — *Z. phys. Chem.*, **50** (1905), 566, 594.
80. HOLLMANN (R.). — *Z. phys. Chem.*, **54** (1906), 98, 110.
81. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **3** (1889), 534.
82. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **5** (1890), 449.
83. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **9** (1892), 278.
84. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **14** (1894), 40.
85. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **15** (1894), 547, 571.
86. BETGERS (W.). — *Z. phys. Chem.*, **16** (1895), 253, 577, 596, 637.
87. BENRATH (A.). — *Z. Anorg. Chem.*, **216** (1933), 41.
88. BENRATH (A.). — *Z. Anorg. Chem.*, **217** (1934), 347.
89. BENRATH (A.). — *Z. Anorg. Chem.*, **217** (1934), 170.
90. BENRATH (A.). — *Z. Anorg. Chem.*, **218** (1934), 139.
91. BENRATH (A.). — *Z. Anorg. Chem.*, **221** (1935), 418, 425.
92. ROOZEBOOM (B.). — *Z. phys. Chem.*, **8** (1891), 522.
93. CURIE (P.). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, **8** (1885), 145.
94. GAUBERT (P.). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, **25** (1902), 233.
95. WALLERANT (F.). — *Cristallographie* (1909), 382.
96. LEGOQ DE BOISBAUDRAN. — *Ann. Chim. phys.*, **18** (1869), 260.
97. SCOTT (A.). — *J. Chem. Soc.*, **71** (1897), 567.
98. ROSENSTIEHL (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, **9** (1911), 289.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
GÉNÉRALITÉS	4
CHAPITRE PREMIER. — <i>Courbe de solubilité du sulfate de nickel. Hydrates</i>	7
Déshydratation du sulfate de nickel	19
Nombres expérimentaux	21
CHAPITRE II. — <i>Equilibres de solubilité dans le système : sulfate de nickel-acide sulfurique-eau.</i>	24
Isotherme de 90°	24
Isotherme de 50°	33
Isotherme de 0°	35
Préparation des hydrates du sulfate de nickel	39
Nombres expérimentaux	43
CHAPITRE III. — <i>Courbe de solubilité du sulfate de cobalt (II). Hydrates</i>	48
Déshydratation du sulfate de cobalt	59
Nombres expérimentaux	60
CHAPITRE IV. — <i>Equilibre de solubilité dans le système : sulfate de cobalt-acide sulfurique-eau.</i>	62
Isotherme de 70°	62
Isotherme de 78°	68
Isotherme de 25°	69
Isotherme de 0°	71
Préparation des hydrates du sulfate de cobalt	74
Nombres expérimentaux	76
CHAPITRE V. — <i>Cristaux mixtes par voie aqueuse entre le sulfate de nickel et le sulfate de cobalt.</i>	81
Diagramme d'ensemble	100
Nombres expérimentaux	104
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	110

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Températures des flammes; calcul et mesure.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

G. ROUSSY.

